

Kinetische Untersuchungen zur Reduktion von Nitroaromaten mit Goldnanopartikeln

Der Einfluss der Größe, Form und Ligandensphäre der Partikel sowie des
Palladiumanteils auf die Katalyse

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.
im Fach physikalische Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Humboldt-Universität zu Berlin

von
Dipl.-Chem. Robert Lars Fenger

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Stefan Hecht, Ph.D.

Gutachter:

1. Prof. Dr. K. Rademann
2. Prof. Dr. H.-J. Freund
3. Prof. Dr. M. Ballauff

Tag der mündlichen Prüfung: 26.06.2013

*Ich widme diese Arbeit
meiner Familie und Sabrina*

Abstract

Gold nanoparticles as model systems in colloidal catalysis are used to gain insights into the decisive parameters of the catalytic model reduction. Size, shape, composition of bimetallic systems, and ligand sphere are factors influencing the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol by sodium borohydride in the presence of gold nanoparticles. The increasing interest in gold nanoparticle catalysis is mainly due to their stability, their fast and high yield synthesis as well as their extraordinary diversity of the modes of preparation. This thesis is assigned to unravel the important parameters of gold nanoparticle catalysis. In the first part of the thesis, CTAB-stabilized gold nanoparticles were synthesized by applying the seeding-growth approach in order to gain information about the size dependence of the catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol with sodium borohydride. Five different colloidal solutions of stabilized gold nanoparticles have been characterized by TEM, AFM, UV-Vis, and SAXS for their particle size distributions. Gold nanoparticles (mean sizes: 3.5, 10, 13, 28, 56 nm diameter) were tested for their catalytic efficiency. Unexpectedly, CTAB-stabilized gold nanoparticles with a diameter of 13 nm were most efficient in this complex system. In this context, molecular aspects such as shape, size of the substrate and ligand sphere were discussed as possible reasons for the enhanced activity for medium sized gold nanoparticles.

To have a deeper look into the model reduction, shape dependent catalysis was investigated by means of gold nanorods. Gold nanorods with different aspect ratios from 1.4 to 6.4 were synthesized and characterized using UV-Vis spectroscopy and TEM. Surprisingly, short gold nanorods with an aspect ratio of 1.4 are better catalysts for the 4-nitrophenol to 4-aminophenol reduction with respect to spheres and long gold nanorods. Moreover, substrate size effects examined with the reduction of 1-nitropyrene and nitrobenzene provide a second study underlining the amazingly high activity of medium sized gold nanoparticles. Both aromatic reactants showed the same size dependence as it was found for 4-nitrophenol for the transformation of the nitro compound to the corresponding amino derivative.

Here, it was shown for the first time that the ligand sphere plays a crucial role in colloidal catalysis. Micellar catalysis with colloidal gold nanoparticles was performed by means of ligand exchange procedures. Small concentrations of CTAB as co-catalyst enhance the activity by a factor of ten for small gold nanoparticles (with a diameter of 4 nm). This observation led to the solution for the surprisingly enhanced catalytic activity of 13 nm gold nanoparticles in the above mentioned catalytic model system.

In addition, this thesis shows for the first time that intermediates can be unambiguously identified in the reaction solution with colloidal gold nanoparticles as catalysts. 4-*N*-hydroxylaminophenol was found to be the key intermediate in this system. A fast 4-electron step from 4-nitrophenol to 4-*N*-hydroxylaminophenol is followed by a second slower 2-electron step generating the final product 4-aminophenol. In this context, three kinetic regimes which were crucial for the aromatic nitro reduction are found to cover the reaction kinetics.

The last study presented in this thesis emphasizes the importance of bimetallic gold/palladium alloy nanoparticles. Small amounts of palladium improves the

catalytic reactivity. Moreover, the impact of different palladium ratios on the mechanism is highlighted and reveals that small amounts, 6 mol %, of palladium in this bimetallic alloy nanoparticles enhances the first reduction step while a palladium content of 50 mol % in these nanoparticles leads to an increase of the rate of the second reduction step.

In summary, this study touches the important parameters in colloidal catalysis and shows that small gold nanoparticles with a large surface area and the addition of a co-catalyst (CTAB, CPC, SDS) enhances the catalytic activity of the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. Furthermore, the reduction rates can be increased further by the use of a small percentage of palladium in bimetallic nanoparticles. Moreover, it was shown that *N*-arylhydroxylamine is the key intermediate in this reaction and was clearly identified. Thus, this thesis provides new insight into the catalytic process itself and leads to a better understanding of the catalytic activity of gold nanoparticles.

Zusammenfassung

Goldnanopartikel werden in der kolloidalen Katalyse als Modellsystem genutzt, um den Einfluss der Partikelgröße, der Partikelform und der Zusammensetzung in bimetallic Systemen sowie der Ligandensphäre auf die katalytische Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol zu untersuchen. Goldnanopartikel eignen sich vor allem deshalb als Modellsystem, da sie in kurzer Zeit, in hohen Ausbeuten und mit definierten Eigenschaften hergestellt werden können. Im ersten Teil der Arbeit wurde auf die Größenabhängigkeit der katalytischen Aktivität der Goldnanopartikel auf die 4-Nitrophenolreduktion eingegangen. Es konnte erstmals nachgewiesen werden, dass Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 13 nm die höchste katalytische Umsatzrate bei dieser Modellreaktion besitzen. Als Katalysatoren wurden Goldnanopartikel in den Größen 4, 10, 13, 28 und 56 nm, die mit der Keim-Wachstumsmethode hergestellt wurden, verwendet. Im Zuge dieser Arbeit wird das ungewöhnliche Aktivitätsmaximum der Nanopartikel näher untersucht. Dazu werden drei Aspekte vorgestellt: die Abhängigkeit von der Goldnanopartikelform, die Abhängigkeit der Substratgröße und der Einfluss der Ligandensphäre auf die Katalyse.

Für die Formabhängigkeit der Katalyse wurden als Modellsystem Goldnanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 1.4 bis 6.4 hergestellt, mit der UV-Vis-Spektroskopie und der Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert und anschließend als Katalysatoren in der Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol eingesetzt. Bemerkenswerterweise sind Goldnanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 1.4 bessere Katalysatoren als kleinere, sphärische Goldnanopartikel, die ebenfalls untersucht wurden. Ein derartiges Verhalten ist in der Literatur bisher unbekannt und wird eingehend diskutiert. Die Substratgrößenabhängigkeit der katalytischen Aktivität wurde in einer vergleichenden Studie mit sphärischen Goldnanopartikeln aus dem Keim-Wachstumsansatz hinsichtlich der Reduktion von Nitrobenzol und 1-Nitropyren genauer betrachtet. Beide Nitroaromaten können selektiv innerhalb von wenigen Minuten in das entsprechende Aminoderivat überführt werden. Es konnte mittels dieser beispiellosen Studie festgestellt werden, dass die Größe des Substratmoleküls keinen Einfluss auf den Aktivitätsverlauf der Größenabhängigkeit der Nitroreduktion besitzt. Der Einfluss der Ligandensphäre auf die katalytische Reduktion von Nitroaromaten ist am Beispiel von Natriumcitrat und CTAB erstmals untersucht worden. Überraschenderweise ist CTAB als oberflächenaktiver Ligand ein Co-Katalysator bei der Reduktion, während die Anwesenheit von Natriumcitrat die Reaktion verlangsamt. Es wurden Aspekte wie die Konzentration und die Größe der Goldnanopartikel in dem komplexen Wechselspiel der Aktivitäten des Katalysators und Co-Katalysators untersucht. Dies führte zu der beispielgebenden Erkenntnis, dass oberflächenaktive Liganden mit positiver Ladung und Stickstofffunktionen die Katalyse positiv beeinflussen.

In einer weiteren Studie wurde der Reaktionsmechanismus der 6-Elektronenreduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol erforscht. Es konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass die Reduktion in zwei Teilschritten abläuft. Im ersten Schritt werden vier Elektronen auf das Substrat übertragen und 4-*N*-Hydroxylaminophenol als Zwischenprodukt UV-Vis-spektroskopisch detektiert. Der zweite Schritt ist eine 2-Elektronenreduktion des Zwischenprodukts zu 4-Aminophenol.

Beide Reaktionsschritte wurden ferner hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionspartner untersucht und der wechselseitige Einfluss wird diskutiert. Darüber hinaus gelang es, drei kinetische Regime für die katalytische Reduktion von Nitroaromaten in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration zu identifizieren.

Abschließend wurde das komplexe bimetallische System von Gold/Palladium-Legierungsnanopartikeln in der katalytischen Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin untersucht. Dabei konnte erstmals quantitativ festgestellt werden, dass der 4-Elektronenschritt durch einen geringen Palladiumanteil gefördert wird, während der 2-Elektronenschritt von einem hohen Palladiumanteil begünstigt wird. Insgesamt gelang es, in dieser beispiellosen Arbeit über die Einflussgrößen bei der nanopartikulären Katalyse zu zeigen, dass kleine Goldnanopartikel mit einer großen Oberfläche in Anwesenheit von CTAB 4-Nitrophenol besonders effizient zu 4-Aminophenol umsetzen. Begünstigt wird diese Reaktion außerdem durch die Anwesenheit von 3 bis 6 mol% Palladium im Goldnanopartikel. Darüber hinaus ist *N*-Arylhydroxylamin als wichtiges Intermediat in der Lösung der Reduktion erstmals nachgewiesen worden. Drei kinetische Regime werden für die Reduktion von 4-Nitrophenol gefunden und geben einen Einblick in die Oberflächenreaktion von Nitroaromaten an Goldnanopartikeln. Mit diesen umfangreichen Untersuchungen ist das Verständnis über den Einfluss von Nanopartikeln auf die Katalyse in kolloidaler Phase substanziell erweitert worden, was sowohl für die Grundlagenforschung als auch für eine potentielle industrielle Anwendungen von Interesse ist.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zielstellung	2
1.2	Aufbau der Arbeit	3
I	Theoretische Betrachtungen	5
2	Nanopartikel	7
2.1	Syntheserouten für Goldnanopartikel	8
2.1.1	Natriumcitrat-Methode	8
2.1.2	Brust-Methode	9
2.1.3	Keim-Wachstumsmethode	11
2.1.4	Martin-Methode	12
2.2	Stabilisierung von Nanopartikeln	15
2.2.1	Elektrostatische Stabilisierung	15
2.2.2	Sterische Stabilisierung	17
2.2.3	Immobilisierung	18
2.3	Optische Eigenschaften	18
2.3.1	Partikelplasmonen	20
2.3.2	Oberflächenplasmonenresonanz sphärischer Partikel	21
2.3.3	Berechnung von Extinktionsspektren von Edelmetallnanopartikeln	23
3	Heterogene Katalyse	27
3.1	Einflussparameter auf die heterogene Katalyse	29
3.1.1	Größeneffekte	29
3.1.2	Substrateffekte	31
3.1.3	Ligandeneffekte	31
3.1.4	Formeffekte	32
3.2	Katalytische Mechanismen	33
3.2.1	Eley-Rideal-Mechanismus	34
3.2.2	Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus	35
3.3	Nitroreduktion	36
3.3.1	Goldkatalysierte 4-Nitrophenolreduktion	38
3.3.2	Mechanistische Betrachtungen	43

II	Experimentelle Vorgehensweise	49
4	Synthese von Nanopartikeln	53
4.1	Martin-Methode	53
4.2	Keim-Wachstumsmethode	53
4.2.1	CTAB-Stabilisierung	54
4.2.2	Natriumcitrat-Stabilisierung	55
4.3	Darstellung der Gold-Palladium-Nanopartikel	56
4.3.1	Goldpartikelkeime	56
4.3.2	Keim-Wachstum der Goldnanopartikel	56
4.3.3	Darstellung der Palladium-Schale	56
4.4	Goldnanostäbchen	57
4.4.1	Darstellung der Goldnanopartikelkeime	57
4.4.2	Wachstum der Goldnanostäbchen	58
5	Ligandenaustausch	59
5.1	Ligandenaustausch bei schwach stabilisierten Goldnanopartikeln . . .	59
5.2	Ligandenaustausch bei Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln	60
5.3	Ligandenaustausch während der Katalyse	60
6	UV-Vis-spektroskopische-Untersuchungen der Katalysereaktion	61
6.1	Katalyse mit 4-Nitrophenol	61
6.2	Katalyse mit Nitrobenzol	61
6.3	Katalyse mit 1-Nitropyren	62
6.4	Katalyse mit Kaliumhexacyanoferrat(III)	63
7	Untersuchungsmethoden	65
7.1	TEM	65
7.2	AFM	65
7.3	UV-Vis-Spektroskopie	65
7.4	SAXS	66
III	Ergebnisse und Diskussion	67
8	Einfluss der Größe von Goldnanopartikeln auf die Katalyse	69
8.1	Synthese	69
8.2	Charakterisierung	71
8.2.1	Optische Charakterisierung	71
8.2.2	Größenbestimmung	72
8.3	Katalytische Untersuchungen	74
9	Einfluss der Form von Goldnanopartikeln auf die Katalyse	85
9.1	Synthese	86

9.2	Charakterisierung	87
9.2.1	UV-Vis-Spektroskopie	87
9.2.2	TEM	90
9.3	Katalytische Untersuchungen	90
10	Einfluss der Größe des Substratmoleküls auf die Katalyse	95
10.1	Nitrobenzol	96
10.2	1-Nitropyren	102
11	Einfluss der Ligandensphäre auf die Katalyse	109
11.1	Goldnanopartikel im Größenbereich von 3.2 bis 5.2 nm	109
11.1.1	Synthese	109
11.1.2	Charakterisierung	110
11.1.3	Katalytische Untersuchungen	110
11.2	Goldnanopartikel mit Natriumcitrat als Ligandensphäre und CTAB-Zusatz	117
11.2.1	Synthese und Ligandenaustausch	118
11.2.2	Charakterisierung	119
11.2.3	Katalytische Untersuchungen	120
12	Einfluss des Palladiumanteils in Goldnanopartikeln auf die Katalyse	127
12.1	Synthese	127
12.2	Charakterisierung	128
12.2.1	Optische Charakterisierung	130
12.2.2	Charakterisierung mittels TEM	130
12.2.3	Charakterisierung mittels ASAXS	133
12.3	Katalytische Untersuchungen	134
12.3.1	Einfluss der Größe der Goldnanopartikel	134
12.3.2	Einfluss des Palladiumgehalts	135
12.3.3	Mechanismusvorschlag für die Reduktion von Nitrobenzol	140
13	Mechanistische Untersuchungen zur Modellreduktion	141
13.1	Variation der Katalysatormenge	145
13.2	Variation der Konzentration von 4-Nitrophenol und Natriumborhydrid	148
14	Zusammenfassung	153
	Abkürzungsverzeichnis	157
	Publikationsliste	159
	Konferenzbeiträge	161
1	Vorträge	161
2	Posterbeiträge	161

Inhaltsverzeichnis

Danksagung

163

1 Einleitung

Nanopartikel - die maßgeschneiderte Lösung für katalytische und materialtechnische Herausforderungen

Als Nanopartikel werden Strukturen verstanden, die kleiner als 100 nm groß sind. Sie befinden sich im Bereich von atomaren und makroskopischen Strukturen und stellen ein großes, im Fokus der aktuellen Forschung stehendes, hochinteressantes Forschungsgebiet dar. Während Nanopartikel in der Gesellschaft häufig mit negativen Auswirkungen in Verbindung gebracht werden, sind die Wissenschaftler dieses Gebiets mehr und mehr von diesen winzigen, nanoskaligen Strukturen und ihrer enormen Möglichkeiten sowie von deren einzigartigen Eigenschaften fasziniert. Insbesondere die im Vergleich zum Bulk-Metall abweichenden Eigenschaften von Metallnanopartikeln aus bis zu 10000 Atomen bedürfen weiterer Untersuchungen und weisen großes Potential für neue Anwendungen auf. Gold als makroskopisches Material ist gelb-gold und besitzt keine nennenswerten katalytischen Eigenschaften. Beim Übergang in den nanoskopischen Bereich ändert sich die Farbe zu rot-violett. Außerdem zeigen Goldnanopartikel unerwarteterweise ein erstaunliches Potential in der Katalyse. Die Verwendung nanopartikulärer Strukturen ist schon seit sehr langer Zeit bekannt. Bereits die Römer färbten mit Goldsalzen ihr Glas. Erst in neuerer Zeit konnte die Farbe dieser Gläser auf Nanopartikel zurückgeführt werden. Somit ist die Glasfärbung wohl eines der ältesten Anwendungsgebiete dieser Strukturen. In der heutigen Zeit öffnet sich für nanostrukturierte Materialien ein weites Anwendungsfeld. Dieses reicht von der Beimengung kleiner Kohlenstoffnanopartikel als Füllstoffe in Autoreifen über die Verwendung von Goldnanopartikeln in Schwangerschaftstest bis hin zu katalytischen Anwendungen zahlreicher Metalle und Metalloxide. Das letztere Gebiet ist aus ökonomischer und ökologischer Sicht mit Blick auf die Anforderung der heutigen Zeit an Wichtigkeit kaum zu übertreffen, da wir vor den Herausforderungen einer wachsenden Weltbevölkerung, sinkenden Reserven von Ressourcen und einem erwachten Bewusstsein für die Nachhaltigkeit unseres Handels stehen. Bei der Lösung all dieser Probleme spielt die Katalyse eine Schlüsselrolle. Beispielsweise wäre die Ernährung der heutigen Weltbevölkerung ohne die Entdeckung von Fritz Haber und Carl Bosch mit der katalytische Darstellung von Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff und die anschließende Weiterverarbeitung zu Düngemitteln undenkbar. So wird geschätzt, dass die Hälfte der Weltbevölkerung von diesen Verfahren abhängig ist. Ohne die Erfindung der katalytischen Polymerisation nach Karl Ziegler und Giulio Natta würde die Welt, wie wir sie heute kennen, nicht existieren. Die effiziente Herstellung von Polyethylen und Polypropylen bildet die Grundlage für die heutige kunststoffbasierte Verpackungsindustrie. Jeder Plastikbeutel, jeder Joghurtbecher, jede Rohrleitung, jeder Tank, jeder Fahrradhelm und viele weitere Produkte des täg-

1 Einleitung

lichen Lebens beruhen auf der katalytischen Umsetzung von Olefinen in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen. Die Beispiele für die Katalyse in modernen Herstellungsprozessen sind zahlreich. 80 % aller Erzeugnisse der chemischen Industrie werden über katalytische Verfahren gewonnen. Die Wichtigkeit der Katalyse wird außerdem durch die Vergabe von zwölf Nobelpreisen der Chemie auf diesem Gebiet unterstrichen. Von Anfang an interessierte die Wissenschaftler dabei die Frage, in welchen Schritten eine chemische Reaktion und im Besonderen eine katalysierte Reaktion abläuft. Auch heute widmen sich viele Forschergruppen der Untersuchung dieser Elementarschritte. Wichtig sind hierbei die Identifizierung der einzelnen Schritte auf der Katalysatoroberfläche inklusive der Bestimmung der Zwischen- und Endprodukte, der zeitliche Ablauf der Reaktion sowie die Identifizierung der Parameter, die die Katalyse bestimmen, und die Auswirkungen der Änderungen derer auf das System. Mit dem gewonnenen Wissen ist es dann möglich, den Katalysator zu verbessern und somit Synthesen effizienter zu gestalten. Obwohl der Fortschritt in der Technik wichtige Voraussetzungen zur Beobachtung von Katalysatorsystemen geschaffen hat, ist es noch heute sehr schwer möglich, einen realen Katalysator bei der chemischen Reaktion direkt zu beobachten. Deswegen behilft sich die Forschung mit der Betrachtung von Modellsystemen. Dabei können zum einen der Katalysator und zum anderen die chemische Reaktion oder beides zusammen ein Modell darstellen. Eine Methode der ersten Kategorie ist die Verwendung hochreiner, geordneter Metallkristalle. Nanopartikel in kolloidaler Phase stellen dabei einen anderen Ansatz dar. Sie können leicht und mit einer erstaunlichen Reinheit und Präzision der Eigenschaften hergestellt werden. Als Modellsystem in katalytischen Reduktionen mit kolloidalen Nanopartikeln hat sich die Reduktion von spektroskopisch gut beobachtbaren Nitroaromaten etabliert. Nitroaromaten sind hinsichtlich der Anwendungsorientierung beispielsweise bei der Herstellung von Duft-, Farb-, Arznei- und Sprengstoffen eine wichtige und verbreitete Substanzklasse. Die Erforschung der Eigenschaften und der Anwendungsmöglichkeiten von nanostrukturierten Materialien kann somit als wichtiger Baustein für die Lösung von zukünftigen Herausforderungen angesehen werden.

1.1 Zielstellung

Die vorliegende Arbeit soll sich dem Verständnis von Elementarreaktionen auf der Katalysatoroberfläche und dem Einfluss verschiedenster Parameter auf die Aktivität bei der Katalyse mit Nanopartikeln widmen. An Hand der Modellreduktion von Nitroaromaten mit Natriumborhydrid und Goldnanopartikeln als Katalysatoren wird der Einfluss der Größe und der Form der Nanopartikel sowie der Einfluss der Größe des Substratmoleküls untersucht. Darüber hinaus soll erstmalig umfangreich der unmittelbare Einfluss der Ligandensphäre auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden. Die Auswirkung der Zusammensetzung von bimetallic Systemen ist eine weitere interessante Fragestellung, die zu einem vielversprechenden Ansatz zur Steuerung der Geschwindigkeit von Reaktion mit Katalysatoren führen kann. Ins-

besondere sind dabei Palladium-Gold-Nanopartikel erfolgversprechende Strukturen. Für die katalytischen Untersuchungen müssen unterschiedlichste Nanopartikelsysteme hergestellt werden. Daher ist das Ziel dieser Arbeit, zunächst monodisperse Goldnanopartikel in der jeweils gewünschten Größe, Form und spezifischer Ligandensphäre sowie Zusammensetzung in Gold-Palladium-Legierungen reproduzierbar herzustellen und zu charakterisieren. Für die Untersuchung der katalytischen Modellreduktion ist es nötig, geeignete Parameterräume für die Konzentration der Edukte und des Katalysators zu finden, um mit der größtmöglichen Empfindlichkeit die Reduktion von Nitroaromaten zu Aminoaromaten zu untersuchen. Insbesondere gilt es diese Bedingungen so einzustellen, dass Zwischenprodukte dieser komplexen Reaktion detektiert werden können. Am Ende soll eine Aussage getroffen werden können, welches Katalysatorsystem die schnellste Umsetzung von Nitroaromaten zu Aminoaromaten ermöglicht und worin dies begründet liegt.

1.2 Aufbau der Arbeit

Im ersten Teil der Arbeit (Kapitel 2 und 3, Seite 7) wird der aktuelle Kenntnisstand auf dem Gebiet der Katalyse mit Goldnanopartikeln dargelegt und zusammengefasst. Hierbei liegt der Fokus auf den Einflussgrößen der Nanopartikel auf die Katalyse und auf aktuellen mechanistischen Betrachtungen der Reaktion von Nitrobenzol zu Anilin und 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol. **Im zweiten Teil** (Kapitel 8 bis 13, Seite 69) wird in einem Abschnitt der Einfluss von **Größe** (Kapitel 8), **Form** (Kapitel 9), **Zusammensetzung und Ligandensphäre** (Kapitel 11) der Goldnanopartikel auf die katalytische Reduktion von 4-Nitrophenol erörtert. Ein besonderes Augenmerk liegt auf der Beleuchtung der Rolle der Ligandensphäre, die neues Feld in den Einstellungsmöglichkeiten bei der Katalyse mit Metallnanopartikeln eröffnet. Sie ist in dieser Form noch nicht für kolloidale Nanopartikel untersucht worden. Die Größe des Substratmoleküls ist ein anderer Einflussparameter, welcher mit unterschiedlich großen Goldnanopartikeln als Katalysatoren untersucht wird (Kapitel 10). In einem weiteren Kapitel wird ein neuer **mechanistischer Vorschlag** für die Umwandlung von Nitroaromaten zu Aminoaromaten in Gegenwart von Metallnanopartikelkatalysatoren mit dem Reduktionsmittel Natriumborhydrid vorgestellt und ausführlich erörtert (Kapitel 12). Darüber hinaus wird in einer abschließenden Studie der Einfluss der **Zusammensetzung von bimetallischen** Nanopartikeln auf die Reduktion von Nitrobenzol besprochen (Kapitel 13). Anschließend werden die Kapitel 8 bis 13 und ihre Zusammenhänge diskutiert, so dass ein verbessertes Verständnis für die katalytischen Teilprozesse sowie deren Beeinflussbarkeit erhalten wird.

Teil I

Theoretische Betrachtungen

2 Nanopartikel

Als Nanopartikel werden Sammlungen von Teilchen bezeichnet, die eine Größe von 100 nm unterschreiten. Die Teilchen können dabei Atome, Moleküle oder Atomverbindungen aus unterschiedlichen Atomen (Legierungen) sein. Im engeren Sinne werden Verbindungen von mindestens drei Atomen, insbesondere von Metallatomen, mit mindestens zwei Bindungen als Cluster bezeichnet. Cluster können als Spezialfall von Nanopartikeln aufgefasst werden. Während Nanopartikel eine Größe und Polydispersität besitzen, werden Cluster durch die Anzahl der Atome im Partikel beschrieben. Moleküle grenzen sich von Cluster dadurch ab, dass physikalische und chemische Eigenschaften bei Molekülen direkt von der relativen Position der Atome zueinander abhängen. Bei Clustern bzw. Nanopartikeln hingegen sind die Atome untereinander austauschbar. Teo und Sloane haben herausgefunden, dass Cluster nach einem bestimmten Muster aufgebaut sind.^[1] Über geometrischen Überlegungen haben sie für verschiedene Clusterformen Vorhersagen für die Atomanzahl in stabilen Clustern aufgestellt. Cluster mit 13, 55, 147 und 309 Atomen, welche auch als magische Cluster bezeichnet werden, sind bei einer ikosaedrischen Anordnung besonders stabil und somit besonders häufig. Mit der Formel 2.1 können stabile ikosaedrische Cluster berechnet werden. Die ikosaedrische Anordnung ist typisch für Metall- und Edelgascluster.

$$M = 1 + \sum_{l>0} (10 \cdot l^2 + 2) \quad (2.1)$$

Dabei steht M für die Anzahl der Atome im Cluster und l für die Anzahl der Schalen ($l \in \mathbb{N}$).

Metallcluster sind ein interessantes Forschungsgebiet. Die Darstellung von größeren Mengen ist jedoch schwieriger als die Synthese von kolloidalen oder geträgerten Nanopartikeln, weshalb letztere häufiger in optischen, pharmakologischen und katalytischen Bereichen Anwendung finden. Nanopartikel sind in der Regel größer als die meisten Cluster und besitzen meist keine Eigenschaft, die einer exakten Anzahl von Atomen zugeschrieben wird. Ihre Eigenschaften resultieren vielmehr aus ihrer Größe, weshalb Nanopartikel am besten mit ihrem Durchmesser charakterisiert werden. Es wird sich im Verlauf der Arbeit zeigen, dass diese Beschreibung zur Klassifizierung richtig ist, aber die Zuweisung der beobachteten katalytischen Ergebnisse zu ihrer Größe schwierig ist und erst nach Abwägung weiterer Ursachen erfolgen sollte.

Gold ist eines der am häufigsten untersuchten Nanopartikelsysteme, sowohl auf Trägermaterialien fixiert als auch in kolloidaler Phase. Robuste Darstellungsmethoden und die hohe Stabilität sowie die Rotfärbung der erhaltenen Lösungen als schnelles Qualitätskriterium gehören zu den Hauptursachen. Daneben spielen die geringe To-

xizität, sowohl in Hinblick auf Menschen und Tiere, als auch für Bakterien und Pilze, die unerwarteten katalytischen Eigenschaften, als auch die zahlreichen Synthesewege für unterschiedliche Schwerpunkte eine große Rolle.

2.1 Syntheserouten für Goldnanopartikel

Goldnanopartikel können auf verschiedene Arten hergestellt werden. Die Herstellung lässt sich grob in die Darstellung durch Abscheidung von Goldclustern auf der Oberfläche von Metalleinkristallen^[2] oder Metalloxideinkristallen^[3] und die Synthese von Goldnanopartikel in Lösung einteilen.^[4,5] Bei letzterem kann man wiederum zwischen den Verfahren der Goldclusterherstellung^[6] und der Synthese von kolloidalem Gold unterscheiden.^[7] Diese Arbeit fokussiert sich auf die Verwendung von kolloidalem Gold. Allen nasschemischen Methoden zur Darstellung von kolloidalem Gold ist die Verwendung von Tetrachlorogoldsäure (HAuCl_4) als häufigster Goldprecursor gemein. Die Eigenschaften wie Form und Größe können durch die Wahl des Reduktionsmittels, der Temperatur während der Synthese und des Stabilisators beeinflusst werden. Im Folgenden werden vier verwendete Ansätze vorgestellt: die Natriumcitrat-Methode, die Keim-Wachstumsmethode, die Brust-Methode und die Martin-Methode. Eine Zusammenfassung über die Syntheserouten ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Interessanterweise war der Bildungsmechanismus von Nanopartikeln lange Zeit ungeklärt. Erst in jüngerer Zeit haben Polte et al. gezeigt,^[8] dass der klassisch angenommene Übersättigungsmechanismus für Gold- und Silbernanopartikel nicht zum Tragen kommt. Vielmehr erfolgt die Koagulation von Vorläuferpartikeln kontinuierlich, was durch umfangreiche Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XAFS)- und Kleinwinkelstreuung (SAXS)-Untersuchungen gezeigt wurde.

2.1.1 Natriumcitrat-Methode

Eine der am häufigsten verwendeten Methoden, um Goldnanopartikel herzustellen, ist die Natriumcitrat-Methode. Diese Synthese geht auf Arbeiten von Turkevich von 1951 zurück.^[4] Dazu wird eine Natriumcitrat-Lösung bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wird eine bestimmte Menge der Tetrachlorogoldsäure-Lösung injiziert, um das Goldpartikelwachstum zu starten. Wahlweise kann auch die Tetrachlorogoldsäure-Lösung bis zum Sieden erhitzt werden und die Natriumcitrat-Lösung injiziert werden. Wichtig für eine enge Größenverteilung ist jedoch, dass auch die hinzugegebene Lösung eine Temperatur von ca. 80 °C besitzt, um eine lokale Abkühlung der Lösung zu vermeiden. Es tritt zunächst eine schwarz-violett Färbung auf. Diese verändert sich zu einer intensiven rubinroten Farbe. Nach dem Abkühlen sind die Partikel einige Monate stabil. Die Größe der Partikel kann über das Verhältnis von Goldsäure zu Natriumcitrat eingestellt werden. Generell gilt, dass höhere Goldstoffmengen auch zu größeren Partikeln führen. Die Goldnanopartikel, die nach einer Standardvorschrift hergestellt werden, liegen in einem Größenbereich von 12 bis 20 nm.^[4] Frens et al. haben die Methode soweit modifiziert, dass die Synthese von Partikeln mit einem

Durchmesser zwischen 16 und 147 nm möglich ist.^[5] Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch die relativ hohe Polydispersität der Partikel. Ein großer Störfaktor bei der Synthese ist die konstante Thermostatierung. Temperaturschwankung wirken sich sowohl auf die Größe der Nanopartikel als auch im besonderen Maße auf die Größenverteilung negativ aus. Generell sind Nanopartikel, die auf diese Art hergestellt werden, ebenfalls vergleichsweise empfindlich auf Temperaturschwankungen nach der Synthese sowie im Besonderen auf Änderungen des pH-Wertes. Aus diesem Grund eignen sich Nanopartikel, die nach der Natriumcitrat-Methode hergestellt wurden, nur unter bestimmten Bedingungen zur Postfunktionalisierung. Für jedes neue Ligandensystem müssen optimierte Parameter gefunden werden, sodass die Aggregation und Koagulation ausgeschlossen werden können. Generell lassen sich jedoch Natriumcitrat-Ionen als harte Lewis-Basen sehr gut austauschen, da sie nur sehr schwach mit den schwach Lewis-sauren Goldnanopartikeln wechselwirken.^[9] Zur Beobachtung des Wachstumsprozess der Nanopartikel ist dieses System auf Grund der langsamen Reaktionszeit sehr gut geeignet. Das Natriumcitrat wirkt hier nicht nur als Reduktionsmittel, sondern auch als Stabilisator, d.h. es vermeidet die Koagulation und Aggregation der Nanopartikel. Natriumcitrat liegt am Ende der Reduktion in unterschiedlichen Oxidationsstufen und Derivaten vor. Formal wird Natriumcitrat zu CO_2 und Aceton oxidiert. Wichtig ist jedoch auch die Bildung des Natriumsalzes der Acetondicarbonsäure im ersten Schritt, wie Wang et al. nachweisen konnten.^[10] Neben Natriumcitrat können auch Ascorbinsäure und Natriumascorbat Gold(III)-Ionen zu Gold(0) bei 100 °C reduzieren, sodass Goldnanopartikel zugänglich sind. Eychmüller et al. gelang es 2011 Goldnanopartikel mit Natriumcitrat als Reduktionsmittel größenselektiv herzustellen.^[11] Dazu erweiterten sie den Aufbau um eine Infusionspumpe. Es stellte sich heraus, dass der kontinuierliche Zugabe von Natriumcitrat-Lösung und Tetrachloridogoldsäure-Lösung zu Goldnanopartikeln mit einstellbarer Größe und geringer Polydispersität führt. Auf diese Weise ist es möglich, Goldnanopartikel mit einer Größe von 15 bis 300 nm selektiv und mit einer Polydispersität von unter 12 % darzustellen.

Die Methode von Eychmüller et al. kann auch zu den Keim-Wachstumsmethoden gezählt werden, da die Endgröße durch das Verhältnis von Goldnanopartikelkeimen zu Tetrachlorogoldsäure-Lösung eingestellt wird, jedoch sind die Reduktionsmittel beider Schritte identisch. Der Wachstumsschritt erfolgt ebenso wie die Keimbildung bei 100 °C, sodass die Reduktionskraft beim Wachstums- und Keimbildungsprozess gleich ist. Somit kann auch eine Bildung von neuen Keimen beim Wachstumsschritt erfolgen, ganz im Gegensatz zum herkömmlichen Keim-Wachstumsansatz.

2.1.2 Brust-Methode

Mit der Brust-Schiffrin-Methode, die 1994 vorgestellt wurde, ist es möglich, langzeit-stabile Goldnanopartikel in einer einfachen Synthese zu gewinnen.^[7] Die Arbeiten von Brust und Schiffrin waren von den frühen Erfolgen Faradays inspiriert.^[12] Ihm war es schon in der 1850iger Jahren gelungen Goldnanopartikel herzustellen. Er verwendete dazu ebenfalls eine Tetrachlorogoldsäurelösung und reduzierte diese mit weißem

Phosphor, welcher in Diethylether gelöst war.

Ein besonderer Vorteil der Brust-Methode ist, dass die Nanopartikel getrocknet und unter atmosphärischen Bedingungen gelagert werden können. Je nach Verwendungszweck können die Nanopartikel resuspendiert und beispielsweise in andere Lösungsmittel überführt werden. Dies wird durch die Stabilisierung mit Thiolliganden erreicht, die - anders als andere Liganden - kovalent an die Goldoberfläche binden können. Die Synthese gelingt auch ohne Thiolliganden, jedoch ist die Stabilität auf wenige Wochen beschränkt. Die Synthese erfolgt in einem Zweiphasensystem. Der Goldprecursor, wie beispielsweise HAuCl_4 , wird in wässriger Phase vorgelegt, in der toluolischen Phase ist ein thiolhaltiger Ligand, wie zum Beispiel Dodecanthiol, gelöst. Als Phasentransferkatalysator werden vorzugsweise Tetraalkylammoniumhalogenide verwendet, Tetraoctylammoniumbromid wird bevorzugt eingesetzt. Die Bindung der quarternären Ammoniumionen an der Goldoberfläche ist relative schwach, sodass diese leicht gegen Thiolliganden ausgetauscht werden können. Als Reduktionsmittel wird in der Regel Natriumborhydrid eingesetzt. Dieses Reduktionsmittel ist vergleichsweise stark und führt im Gegensatz zu dem Reduktionsmittel der Natriumcitrat-Methode zu einer schnellen Reduktion. Dadurch werden schnell viele Goldatome angeboten, was wiederum eine schnelle Nukleation bewirkt. Je schneller die Nukleation ist, desto kleiner sind die resultierenden Nanopartikel. Auf diesem Weg können Nanopartikel mit einem Durchmesser von 2 bis 8 nm hergestellt werden. Anschließend können diese Nanopartikel mit anderen thiolhaltigen Liganden funktionalisiert werden.^[13,14] Der Forschergruppe um Stellaci^[13] gelang es, Nanopartikel mit einer gemischten Ligandenschale herzustellen. Der komplette Austausch der ursprünglichen Thiolliganden ist nicht möglich, jedoch können durch Variation des Verhältnisses der verwendeten Liganden Goldnanopartikel erhalten werden, bei denen die beiden Ligandenarten in unterschiedlich breiten Streifen auf dem Partikel angeordnet sind. Diese Anordnung wurde durch Rastertunnelmikroskopie (STM)- und Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Messungen bestätigt. Setalci et al. beobachteten bei diesen ligandenfunktionalisierten Goldnanopartikeln auch ein interessantes katalytisches Verhalten, nämlich dass Goldnanopartikel mit gemischten Liganden eine höhere katalytische Aktivität bei der Acetylierung von Benzylalkohol aufweisen.^[14]

Das Hauptproblem bei der Brust-Methode ist, dass die eingesetzten Thiole sowohl mit dem verwendeten Phasentransferkatalysator als auch mit dem Reduktionsmittel kompatibel sein müssen. Ersteres umgehen einige Wissenschaftler, indem sie auf Phasentransferkatalysatoren verzichten und stattdessen eine starke Vermischung durch Verwendung von Rühren und Ultraschall erreichen.^[15] In neuen Arbeiten werden Triaryl- bzw. Trialkylphosphane als Ligandensystem eingesetzt, um die Kompatibilitätsprobleme zu umgehen.^[16] Diese haben den Vorteil, dass sie anschließend relativ leicht gegen andere Liganden wie Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) oder Thiolsysteme ausgetauscht werden können. Nachteilig ist jedoch die Notwendigkeit von Schutzgas, wasserfreien Lösungsmitteln sowie teureren Organogoldprecursoren wie $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$. Auch die Abtrennung des Phasentransferkatalysators gestaltet sich schwierig. Meist wird ein Soxhlet-Extraktionsschritt benötigt, wenn Spuren des Phasentransferkatalysators bei der nachträglichen Goldnanopartikel-Funktionalisierung

oder der anschließenden Verwendung unerwünschte Effekte ausüben.

2.1.3 Keim-Wachstumsmethode

Eine sehr populäre Möglichkeit, Goldnanopartikel mit definierter Größe und geringer Polydispersität zu erhalten, bietet die Keim-Wachstumsmethode (engl. *Seeding Growth*). Im Gegensatz zu den übrigen Synthesewegen werden hier die Nanopartikel Schritt für Schritt aufgebaut. Dies bietet neben der guten Größeneinstellbarkeit vor allem den Vorteil, dass Nanopartikel mit einer engen Größenverteilung hergestellt werden. Ausgangspunkt sind sehr kleine Goldnanopartikel, auch Keime (engl. *seeds*) genannt, die über unterschiedliche Routen gewonnen werden können. Jana und Murphy verwendeten beispielsweise die Synthese von Goldnanopartikeln in Anwesenheit von Natriumcitrat mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel, um so 3 bis 4 nm große Goldnanopartikel zu erhalten.^[17] In anderen Arbeiten wurden auch Goldnanopartikelkeime, die klassisch mit der Natriumcitrat-Methode hergestellt wurden, als Startmaterial eingesetzt, jedoch besitzen solche Keime bereits einen Durchmesser von 12 bis 17 nm. Nach der Synthese der Keime folgt die Wachstumsphase. Dazu wird ein relativ schwaches Reduktionsmittel benötigt, damit eine erneute Bildung von Goldatomen und deren Nukleation und somit eine erneute Keimbildung vermieden wird. Ein schwaches Reduktionsmittel ist zum Beispiel Ascorbinsäure. Diese vermag Gold(III)ionen bei Raumtemperatur nur zu Gold(I)ionen zu reduzieren. Während der Reduktion ist der schnelle Farbwechsel von gelb, verursacht durch den quadratisch-planaren Tetrachloroaurat(III)komplex, nach farblos, hervorgerufen durch den linearen Dichloroaurat(I)komplex, sehr gut zu beobachten. Der Wachstumsschritt erfolgt durch das Mischen der Goldkeimlösung mit einer bestimmten Menge von Gold(I)salzlösung. Die Reduktion von Gold(I)ionen zu Gold(0) erfolgt von der Oberfläche der Goldnanopartikelkeime katalysiert, sodass sich die Goldatome direkt auf der Oberfläche anlagern und die Partikelkeime somit vergrößert werden. Die Größe der Nanopartikel lässt sich mit dieser Route auf zwei verschiedene Arten einstellen. Zum einen kann die Menge von Goldkeimen bei konstanter Menge der Goldwachstumslösung variiert werden und zum anderen können größere Nanopartikel als Goldkeime verwendet werden, welche beispielsweise bereits mit dieser Route gewonnen wurden. Im Zusammenhang mit der Keim-Wachstumsmethode wird häufig auch der Begriff der Selbstfokussierung verwendet. Alivisatos et al. haben herausgefunden, dass größere Goldnanopartikel langsamer wachsen als kleinere.^[18] Deshalb ist es möglich, dass die Polydispersität im Laufe der Synthestufen abnimmt.

Jana und Murphy zeigten, dass als Liganden für die Keim-Wachstumsmethode CTAB verwendet werden kann.^[17] Dieser Mizellenbildner ist ein vergleichsweise starker Ligand und verdrängt die schwächer koordinierenden Citrationen im Verlauf der Synthese. Die nach Jana und Murphy hergestellten Goldnanopartikel mit CTAB als Ligandenhülle sind vergleichsweise robust und langzeitstabil. Postfunktionalisierungen sind jedoch relativ problematisch, da die Verdrängung der stark koordinierenden CTAB-Liganden schwierig bis unmöglich ist.

Einen neuen interessanten Ansatz stellten im Jahr 2011 Bastus et al. vor, die die

herkömmliche Natriumcitrat-Methode im Sinne der Keim-Wachstumsmethode modifizierten.^[19] Bei dieser Methode ist jedoch kein weiteres Reduktionsmittel und kein zusätzlicher Stabilisatoren notwendig, d.h. es wird keine Ascorbinsäure und kein CTAB eingesetzt. Für den Wachstumsschritt verwendeten sie keine kochende Natriumcitratlösung, sondern reduzierten die Temperatur auf 85 °C. Dies senkte die Reduktionskraft des Natriumcitrats soweit ab, dass der Zusatz von frischer Tetrachloridogoldsäure-Lösung nicht zur Bildung kleiner Keime, sondern zum Wachsen der Nanopartikel führte. Durch mehrere Wachstums- und Verdünnungsschritte konnten Goldnanopartikel mit einer Größe von 15 bis 180 nm in zehn unterschiedlichen Größenbereichen hergestellt werden. Der Hauptvorteil dieses Ansatzes ist die Einfachheit der Synthese und die Verwendung von nur zwei Ausgangsstoffen.

2.1.4 Martin-Methode









Eine weitere sehr einfache, aber gut reproduzierbare Methode, Goldnanopartikel bei Raumtemperatur herzustellen, ist die von Eah und Martin vorgestellte Methode.^[20] Bei dieser Methode werden die Goldnanopartikel ähnlich wie in der Brust-Methode durch die Reduktion von HAuCl_4 mit Natriumborhydrid synthetisiert. Im Gegensatz zu anderen Verfahren werden hier keine zusätzlichen Stabilisatoren benötigt. Die somit quasi ligandenfreien Goldnanopartikel eignen sich, wie in der Literatur gezeigt, sehr gut, um die gewünschte Ligandensphäre zu erzeugen.^[20] Die auf diese Weise hergestellten Nanopartikel zeichnen sich durch ihre hohe Monodispersität aus. Die Größe kann in dem relativ kleinen Bereich von 3 bis 5 nm variiert werden, wobei die Einstellung der Größe durch die Variation der eingesetzten Menge von Natriumborhydrid, des pH-Werts und der Temperatur erfolgt. Paradoxerweise erhält man im Gegensatz zur Brust-Methode bei der Verwendung von größeren Mengen Natriumborhydrid größere Goldnanopartikel. Dies kann damit begründet werden, dass in diesem Beispiel der pH-Effekt in der Größeneinstellung den Einfluss von überschüssigem Natriumborhydrid überkompensiert. Ein größerer Durchmesser der Partikel kann ferner mit einer 60-sekündigen Nachbehandlung bei 100 °C fokussiert werden. Generell wird bei dieser Methode eine mit äquimolaren Mengen Natriumhydroxid stabilisierte Natriumborhydridlösung verwendet. Zum Ausgleich der Ladung und zur Stabilisierung wird die Tetrachlorogoldsäure-Lösung ebenfalls äquimolar mit Salzsäure versetzt. Wichtig bei der Synthese ist die genaue Einstellung des pH-Werts. Der Vorteil dieser Methode liegt insbesondere in der Möglichkeit, die schwach stabilisierten Nanopartikel mit einer beliebigen Ligandenhülle zu umgeben. In diesem Zusammenhang betonen die Autoren, dass die Synthese ohne Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) durchgeführt wird. Die Abtrennung von TOAB ist bekanntlich schwierig, vor allem Spuren können nur mehrfache Soxhlet-Extraktion entfernt werden. Die Polyborsäuren, die die Goldnanopartikel vor der Aggregation schützen, können durch Zugabe von Natriumcitrat, Alkylthiolen, CTAB und anderen Stabilisatoren vergleichsweise einfach substituiert werden. Eine Abtrennung der Polyborsäuren ist nicht notwendig. Der Ligandenaustausch erfolgt auf Grund der schwachen Koordination der Polyborsäuren sehr schnell. In der Veröffentlichung von Martin et al. wird eindrucksvoll

2.1 Syntheserouten für Goldnanopartikel

gezeigt, dass eine 30-sekündige Mischung mit Dodecanthiol zur vollständigen Bedeckung und Stabilisierung der Goldnanopartikel führt.^[20] Die erhaltenen Goldnanopartikel können in der Lösung als Katalysator eingesetzt werden, da der Einfluss der Polyborsäurederivate auf die Katalyse als gering eingeschätzt wird.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Synthesen ist die Darstellung mit der Martin-Methode sehr schnell. Nach Vorbereitung der Lösungen dauert die eigentliche Synthese nur 30 Sekunden.

Tabelle 2.1: Übersicht über die Synthesemethoden von Goldnanopartikeln: Cit, Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), Tetraoctylammoniumbromid (TOAB).

Methode	Reaktionsschema	Durchmesser [nm] (Polydispersität)	Liganden- system	Liganden- austausch
Natriumcitrat- Methode	$\text{HAuCl}_4 + \text{Na}_3\text{Cit} \xrightarrow{98^\circ\text{C}}$ 	12-20 (20 %)	Natriumcitrat	eingeschränkt
	$\text{HAuCl}_4 + \text{Na}_3\text{Cit} \xrightarrow{98^\circ\text{C}}$ 	12-200 (10 %)	Natriumcitrat	eingeschränkt
	$\text{HAuCl}_4 + \text{Na}_3\text{Cit} \xrightarrow[\text{langsame Zugabe}]{98^\circ\text{C}}$ 			
Brust- Methode	$\text{HAuCl}_4 + \text{NaBH}_4 + \text{AlkylSH} \xrightarrow[\text{RT}]{\text{TOAB}}$ 	2-8 (5 %)	Alkylthiole	eingeschränkt
Kein- Wachstums- methode	$\text{HAuCl}_4 + \text{NaBH}_4 + \text{Na}_3\text{Cit} \xrightarrow{\text{RT}}$ 	4-56 (10 %)	CTAB & Natriumcitrat	schwierig
	$\text{HAuCl}_4 + \text{Na}_3\text{Cit} \xrightarrow[\text{Ascorbinsäure}]{98^\circ\text{C}}$ 			
	$\text{HAuCl}_4 + \text{Na}_3\text{Cit} \xrightarrow{85^\circ\text{C}}$ 	12-200 (15 %)	Natriumcitrat	eingeschränkt
Martin- Methode	$\text{HAuCl}_4 + \text{NaBH}_4 \xrightarrow{\text{RT}}$ 	3-5 (< 10 %)	Polyborsäure	einfach

2.2 Stabilisierung von Nanopartikeln

Im vorherigen Kapitel wurden einige Synthesemethoden zur Darstellung von Goldnanopartikeln vorgestellt. Ein Problem, Goldnanopartikel herzustellen und dauerhaft in Lösung zu halten, ist die Aggregation von Nanopartikeln. Nanopartikel können auf drei verschiedenen Wegen stabilisiert werden: Immobilisierung, elektrostatische Stabilisierung und sterische Stabilisierung. Die Übergänge zwischen diesen Modellen sind fließend. Häufig sind auch Partikel durch Mischformen zweier oder aller drei Methoden stabilisiert. Die drei Stabilisierungswege werden im Folgenden erläutert.

2.2.1 Elektrostatische Stabilisierung

Auf Oberflächen bilden sich bei Berührung mit Flüssigkeiten, die eine hohe Dielektrizitätsfunktion besitzen, Ladungen aus. Dies gilt im Besonderen für Metalloberflächen, die sich in einem wässrigen Medium befinden, also auch für metallische Nanopartikel. Elektrostatische Stabilisierung tritt vor allem dann auf, wenn kleine Moleküle mit einer relativ hohen Ladungsdichte in der kolloidalen Lösung vorhanden sind. Somit kann bei der Stabilisierung mit Natriumcitrat oder auch mit den Abbauprodukten aus der Natriumborhydridreduktion von elektrostatischer Stabilisierung gesprochen werden. Zur Beschreibung der elektrostatischen Stabilisierung ist die in den 1940er Jahren von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek postulierte DLVO-Theorie am besten geeignet, Nanopartikelsysteme zu beschreiben.^[21–23] Die Stabilisierung beruht auf der elektrostatischen Abstoßung der elektrochemischen Doppelschichten an der Oberfläche zwischen den einzelnen Nanopartikeln. Dem entgegen wirkt die Van-der-Waals-Anziehung zwischen den Partikeln. Die elektrostatische Abstoßung ist abhängig von der Stärke des Sternpotentials Ψ_{St} und von der Dicke der elektrochemischen Doppelschicht κ^{-1} . Durch Lösen der Poisson-Boltzmann-Beziehung kann die abstandsabhängige Beschreibung der Stärke des Sternpotentials gewonnen werden.

$$\Psi(r) = \Psi_0 \cdot e^{-\phi_D \cdot d} \quad (2.2)$$

Hier ist Ψ_0 das elektrochemische Potential an der Oberfläche des Partikels, d der Abstand und ϕ_D die Debye-Konstante. Letztere entspricht der Dicke der elektrischen Doppelschicht und wird häufig auch als κ^{-1} angegeben. Die Debye-Länge ist abhängig von der absoluten Konzentration $c_{i,0}$ der einzelnen Komponenten und deren Ladung z_i .

$$\phi_D = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{N_A e^2 \sum_{i=1}^n c_{i,0} z_i^2}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad (2.3)$$

Für zwei sphärische Partikel hat Derjaguin das Wechselwirkungspotential V_{abs} der Abstoßungskraft berechnet.

$$V_{abs} = 2\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r R \Psi_\zeta^2 e^{-\kappa \cdot d} \quad (2.4)$$

2 Nanopartikel

Hier ist ε_r und ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Mediums bzw. im Vakuum. R der Radius der Partikel und Ψ_ζ^2 das Zetapotential. Mit Erhöhung der Konzentration und/oder der Ladung nimmt die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht ab. Der repulsiven Abstoßung durch die elektrochemischen Doppelschicht wirkt die Anziehung durch die Van-der-Waals-Kräfte entgegen. Für zwei Moleküle nimmt die Van-der-Waals-Anziehung mit dem Faktor r^{-6} ab. Die potentielle Energie V_{VdW} zwischen zwei Teilchen A und B ergibt sich zu:

$$V_{VdW} = -\frac{C_{12}}{r^6} \quad (2.5)$$

Für die Beschreibung der Van-der-Waals-Kräfte zwischen zwei Kugeln mit dem Radius R_1 und R_2 und der Elektronendichte ϱ_1 und ϱ_2 lässt sich diese Gleichung zu Gleichung 2.6 umformen. Anders ausgedrückt heißt dies nichts anderes, als dass die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen allen beteiligten Atomen repräsentiert durch deren Ladungsdichte berechnet und aufsummiert wird.

$$\begin{aligned} V_{VdW} &= -C_{VdW} \int \int \frac{\varrho_1(\vec{r}_1) \varrho_2(\vec{r}_2)}{d^6} dV_1 dV_2 \\ &= -C_{VdW} \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{\varrho_1(\vec{r}_1) \varrho_2(\vec{r}_2)}{d^6} dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

Unter der Annahme, dass der Abstand zwischen den Partikeln d sehr viel kleiner als der Radius der Sphären ist, kann das Potential der Van-der-Waals-Kraft mit Gleichung 2.7 beschrieben werden.

$$V_{vdW} = -\frac{\pi^2 \varrho^2 C_{vdW}}{6d} \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{d} = -\frac{H}{6d} \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.7)$$

Dabei ist H die Hamaker-Konstante, R_1 und R_2 die Radien der Sphären und d der Abstand der beiden Sphären. Für Sphären mit gleichen Radien wird die folgende, häufig genutzte Gleichung erhalten:

$$V_{vdW} = -\frac{H}{12} \frac{R}{d} \quad (2.8)$$

Die Hamaker-Konstante ist für viele Materialien tabelliert bzw. lässt sich durch Summation der Dielektrizitätskonstanten der beteiligten Materialien berechnen, so dass Abschätzungen über die Größe der Van-der-Waals-Wechselwirkungen getroffen werden können. Die Summe der attraktiven und repulsiven Kräfte ergibt das totale Wechselwirkungspotential. Wird die elektrostatische Abstoßung geschwächt bzw. die Van-der-Waals-Anziehung verstärkt, können die Partikel das Wechselwirkungspotential überwinden und die beiden Partikel koagulieren zu einem größeren Partikel. Einen wesentlichen Einfluss auf die Stabilität der Kolloide hat die Ionenstärke und dementsprechend auch die Konzentration der beteiligten Ionen. Die kritische Koagulationskonzentration ccc wird dann erreicht, wenn gerade die Terme der Van-der-Waals-

Anziehung und der elektrostatischen Abstoßung gleich sind.^[24]

$$ccc = \frac{(64 \cdot 6 \cdot 2\pi)^2 \varepsilon^2 (kT)^5 \varrho^4}{H^2 (ze_0)^6} \quad (2.9)$$

Mit Gleichung 2.9 kann die zuvor empirisch gefundene Schulze-Hardy-Regel mathematisch begründet werden.^[25,26] Die Schulze-Hardy-Regel besagt, dass die Stabilität der Kolloide mit der Ladung der Gegenionen mit dem Faktor z^{-6} abnimmt. Geht man von einer 1 M Lösung aus, ist die Dispersion aus einwertigen Ionen 729 mal stabiler als eine 1 M Lösung aus dreiwertigen Ionen.

2.2.2 Sterische Stabilisierung

Die sterische Stabilisierung ist weit verbreitet. Häufige sterische Stabilisatoren sind geladene Polymere unterschiedlichster Natur. Vereinfacht sorgen sterische Stabilisatoren dafür, dass ein Nanopartikel von einem andere mit Molekülen auf Abstand gehalten wird. Mit dieser “Knautschzone” umgeben, können Partikel nicht mehr aggregieren und die kolloidale Lösung bleibt stabil. Die sterische Stabilisierung von Kolloiden ist jedoch nur in engen Grenzen möglich. Napper hat Ende der 1970er Jahre einige wichtige Erkenntnisse veröffentlicht.^[27,28] Im Jahre 2002 hat Shi den aktuellen Wissenstand zusammengefasst.^[29]

Wenn zwei Partikel, die sterisch stabilisiert sind, sich sehr nahe sind, ist die Abstoßung der Stabilisatoren ein Maß für die Stärke der Stabilisierung. Schematisch wird dieses Modell durch zwei Partikel repräsentiert, die beide den gleichen Stabilisator auf der Oberfläche adsorbiert haben. Unterschreitet der Abstand der beiden Partikel die doppelte Dicke der adsorbierten Lage, so findet eine Überlappung statt. Die Änderung der Gibbsenergie ΔG des Überlapps der beiden Lagen kann durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung nach $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ bestimmt werden. Ist die Gibbsenergie negativ, kommt es zu einer Koagulation der beiden Partikel. Bei positiven Werten ist die kolloidale Lösung stabil. Die Stabilisation ist bei konstanter Temperatur von entropischen und enthalpischen Faktoren abhängig, wobei meist die entropischen Beiträge überwiegen.

Bei der **entropischen** Interpretation wird angenommen, dass der Stabilisator nicht durch das andere Partikel durchdrungen werden kann. Vielmehr wird der Stabilisator deformiert. Damit verliert aber der Stabilisator konformatorische Entropie, da er weniger mögliche Anordnung einnehmen kann. Bei einer kleinen Änderung der Entropie steigt die Gibbsenergie, sodass die Partikel sich abstoßen. Unter Vernachlässigung der **enthalpischen** Beiträge ergibt sich die Änderung der Gibbsenergie zu $\Delta G = -T\Delta S$. Somit ist die Temperaturabhängigkeit abschätzbar. Bei entropischer Stabilisierung wirkt sich eine Abkühlung der Kolloidlösung negativ auf die Stabilität aus. Kollabiert hingegen die kolloidale Lösung beim Erwärmen, liegt eine enthalpische Stabilisierung vor. Diese kann damit beschrieben werden, dass Nanopartikel mit Stabilisatoren adsorbierte Lösungsmittelmoleküle freisetzen, wenn sie sich berühren. Als Maß für die Stabilisierung wird der kritische Flockungspunkt (engl. *critical*

flocculation point) *cfpt* verwendet. Neben der oben genannten Temperatur spielen weitere Parameter eine Rolle. Generell gilt, dass verdünnte Lösungen von großen Nanopartikeln und kleinen Stabilisatoreinheiten stabiler sind als konzentrierte Lösungen von kleinen Nanopartikeln und großen Stabilisatormolekülen. Gute sterisch stabilisierende Liganden sind beispielsweise kovalent bindende Liganden wie Thiole oder Phosphane, aber auch große Polymere. Tragen die Liganden zusätzlich noch Ladungen, mischen sich die Konzepte der elektrostatischen und der sterischen Stabilisierung und man spricht von elektrosterischer Stabilisierung.

2.2.3 Immobilisierung

Bei der Immobilisierung von Nanopartikeln können zwei Arten unterschieden werden. Einerseits können Nanopartikel an Polymerträgern fixiert werden oder andererseits auf der Oberfläche von Metallen, Oxiden oder auf Graphit abgeschieden sein. Weiterhin ist jedoch insbesondere bei Polymeren als Substrat die Unterscheidung hinsichtlich ihrer Anbindung sinnvoll. Es können beispielsweise Goldnanopartikel über Schwefelbrücken kovalent an eine Matrix gebunden werden, während Silberpartikel über ionische Wechselwirkungen mit primären oder quaternären Ammoniumverbindungen gebunden sind. Allen Methoden ist jedoch gemein, dass die Nanopartikel dadurch vor der Aggregation geschützt sind, dass die mittleren Abstände der Partikel zueinander konstant sind. Eine physikalische Beschreibung der Natur der Stabilisierung ist auf Grund ihrer Vielfältigkeit schwierig. Es spielen die Stärke der ionischen Wechselwirkung zwischen dem Partikel und dem Gegenion in der Polymerkette bzw. die Stärke der kovalenten Bindung zwischen dem Partikel und dem Trägerrückgrat ebenso eine Rolle wie die sterische Abschirmung der Polymerkette. Darüber hinaus sind die Anzahl der Bindungsstellen am Rückgrat, als auch die Temperatur und die Gegenionen als Einflussparameter nicht zu vernachlässigen.

Immobilisierte Nanopartikel sind trotz der Vielzahl an Parametern häufig Gegenstand von optischen und katalytischen Studien mit Nanopartikeln. Vorteilhaft für spätere Anwendung ist bei Verwendung von Trägern im μm - oder mm -Bereich beispielsweise die leichte Abtrennbarkeit von der Reaktionslösung. Ebenso lassen sich diese Nanopartikel leicht in anderen Lösungsmitteln oder in der Gasphase einsetzen. Ein weiterer Vorteil ist, dass mit immobilisierten Nanopartikeln die Lagerung über Monate und Jahre einfach möglich ist.

2.3 Optische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln und ihre Erweiterung auf ellipsoidale und Kern-Schale-Systeme vorgestellt. Nach einführenden Betrachtungen über das Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell und die Mie-Theorie wird letztere auf Goldnanopartikel angewendet. Die beiden Standardwerke zu diesem Thema *Solid State Physics* von Mermin und Ashcroft^[30] sowie das Buch von Kreibitz^[31] bieten eine gute Einführung in diese Thematik und sollen hier als Grundlage dienen.

Metallnanopartikel standen in den 1980er Jahren zunächst besonders wegen ihrer optischen Eigenschaften im Blickpunkt der Forschung. Im speziellen sind Goldnanopartikel mit ihrer roten bis violetten Farbe intensiv untersucht worden. Die physikalischen Grundlagen für dieses Phänomen sind jedoch schon hundert Jahre bekannt. Anfang des 20. Jahrhunderts untersuchte Gustav Mie mit Hilfe der Maxwell'schen Gleichungen die elektrodynamischen Eigenschaften von kleinen sphärischen Metallpartikeln. Am einfachsten ist dabei die Beschreibung von Metallen mit einem Außenelektron im s-Orbital. Diese Vereinfachung gilt zum Beispiel für die Alkalimetalle, aber auch für die Gruppe der edlen Metalle wie Kupfer, Silber und Gold. Die wichtigsten Parameter bei dieser Betrachtungsweise sind die Partikelgröße, die dielektrische Funktion des Partikels sowie des ihn umgebenden Mediums. Generell kann bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie zwischen Absorption und Streuung unterschieden werden. Beide Vorgänge führen dazu, dass für den Betrachter, der gegenüber der Lichtquelle sitzt, eingestrahlt Licht mit einer bestimmten eingestrahnten Intensität I_0 zu einer Intensität I abgeschwächt wird. Die Ursachen für beide Prozesse sind unterschiedlicher Natur, aber beide größenabhängig. Während bei der Absorption ein Lichtquant den Übergang zwischen zwei Energieniveaus stimuliert und das Licht der korrespondierenden Übergangsenergie in das System übertragen sowie das nur das reflektierte Licht vom Beobachter wahrgenommen wird, liegt die Ursache der Streuung in der Heterogenität des Systems. Man unterscheidet verschiedene Arten von Streuung. Generell kann die Streuung nach der Art der wechselwirkenden Medien unterteilt werden. Für kolloidale Lösungen und Nanopartikel ist jedoch die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit der Materie ausschlaggebend.

Die Rayleigh-Streuung ist eine elastische Streuung an Objekten, die wesentlich kleiner als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts sind. Dies trifft beispielsweise auf kleine Moleküle bei Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Bereich zu. Das Rot des Himmels am Morgen bzw. Abend wird dadurch hervorgerufen, dass das Licht am Tag einen kurzen Weg durch die Atmosphäre zurück legt und am Abend einen längeren Weg, so dass ein größerer Teil des blauen Lichtanteils gestreut werden und der Himmel rot erscheint. Partikel in der Atmosphäre haben nur einen geringen Anteil an der Morgen- und Abendröte.

Die Mie-Streuung ist eine elastische Streuung an Objekten, deren Größe der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts entspricht. Dies gilt zum Beispiel für die Fetttropfen in der Milch.

Die im Anschluss vorgestellte Mie-Theorie kann beide Streuungsarten sowie die klassische geometrische Streuung, wie sie für Nebel zutrifft, mathematisch beschreiben. Neben der Streuung am Partikel selbst, ist es möglich, dass Konzentrations- und Dichtefluktuationen in kolloidalen Lösungen zu lokalen Streuprozessen führen können. Auf Grund ihrer geringen Beiträge sind sie vernachlässigbar, sodass in erster Näherung die Streuung nur durch die Partikel selbst erfolgt. Generell können Streu-

ung und Absorption Prozesse mit Gleichung 2.10 beschrieben werden.

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-n_0 \cdot \sigma_{ext} \cdot d} \quad (2.10)$$

Dabei ist d die Durchstrahlungslänge, n_0 die Teilchendichte der Partikel und $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{streu}$ der Extinktionsquerschnitt eines einzelnen Partikels, der der Summe der Beiträge der Absorption σ_{abs} und der Streuung σ_{streu} . Das entsprechende Produkt $-n_0 \cdot \sigma_{ext}$ wird als Extinktionskoeffizienten ϵ bezeichnet. Der Extinktionsquerschnitt und somit auch der Extinktionskoeffizient sind abhängig von der Größe, der Form und des Materials, aus dem der Nanopartikel besteht.

2.3.1 Partikelplasmonen

Das Phänomen der Plasmonenresonanz wird im folgenden beispielhaft für Goldnanopartikel eingeführt. Gold ist ein Edelmetall und lässt sich im Periodensystem in der ersten Nebengruppe einordnen. Die metallischen Eigenschaften folgen, da die 5 d-Schale vollständig besetzt ist, aus dem mit einem Elektron halb besetzten 6 s-Niveau. Zur Darstellung von Energieniveaus in metallischen Festkörpern wird häufig das Konzept des k-Raums verwendet. Mit Hilfe dieses Konzeptes ist es möglich, für einen unendlich ausgedehnten Festkörper ein Atom aus Sicht aller umgebenden Atome zu beschreiben und dessen Eigenschaften zu formulieren. Das einzelne s-Elektron besetzt ein bis zur Fermi-Kante aufgefülltes, im k-Raum nahezu parabolisches sp-hybridisiertes Leitungsband. Durch die starke Abschirmung der Kernladung durch die Elektronen im 5 d-Band können die Elektronen im sp-Band als frei betrachtet werden. Es kann damit das Modell des freien Elektronengases angewendet werden. Für die Energie des freien wechselwirkungsfreien Elektrons gilt:

$$E = \frac{\hbar \cdot \vec{k}^2}{2 \cdot m} \quad (2.11)$$

Hier ist k der Wellenvektor und m die Masse eines Elektrons.

Grundlegende optische Eigenschaften lassen sich gut durch Abbildung 2.1 beschreiben. Dabei wechselwirkt eine elektromagnetische Welle (grau) mit den Elektronen im Leitungsband des Partikels. Die Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle im sichtbaren Spektralbereich muss in derselben Größenordnung wie der Partikeldurchmesser sein, so dass diese den Partikel in erster Näherung komplett durchdringt. An diesem Punkt ist ersichtlich, dass Plasmonenabsorption ein Effekt ist, der nur bei Partikeln im Nanometerbereich zu finden ist, weil ein einzelnes Atom zu klein und Bulk-Gold zu groß für die Plasmonenabsorption ist. Wirkt eine elektromagnetisches Wechselfeld auf ein Partikel lenkt dieses die Elektronen im Leitungsband im Resonanzfall relativ zu den ortsfesten positiv geladenen Atomrümpfen des Partikels aus. Durch die Entfernung der Elektronen von ihren ursprünglichen Atomrümpfen kommt es zur Ausbildung von Polarisationsladungen an der Oberfläche des Teilchens. Die entgegengesetzten Ladungsschwerpunkte unterliegen der Coulombanziehung und sorgen so für eine Rückstellkraft in Richtung der Ruhelage der Elektronen. Das gesamte

System kann klassisch als getriebener harmonischer Oszillator beschrieben werden. Die Leitungselektronendichte schwingt mit der Frequenz des Anregungslichtes und das Quasiteilchen, was die kollektive Bewegung der Leitungselektronen beschreibt, wird als Partikelplasmon bezeichnet. Wie jeder getriebene oder gedämpfte Oszillator besitzen auch Metallpartikel im Nanometerbereich eine Resonanzfrequenz, welche für Gold und Silber im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt und damit zu der kräftigen Farbe der Lösungen führt.

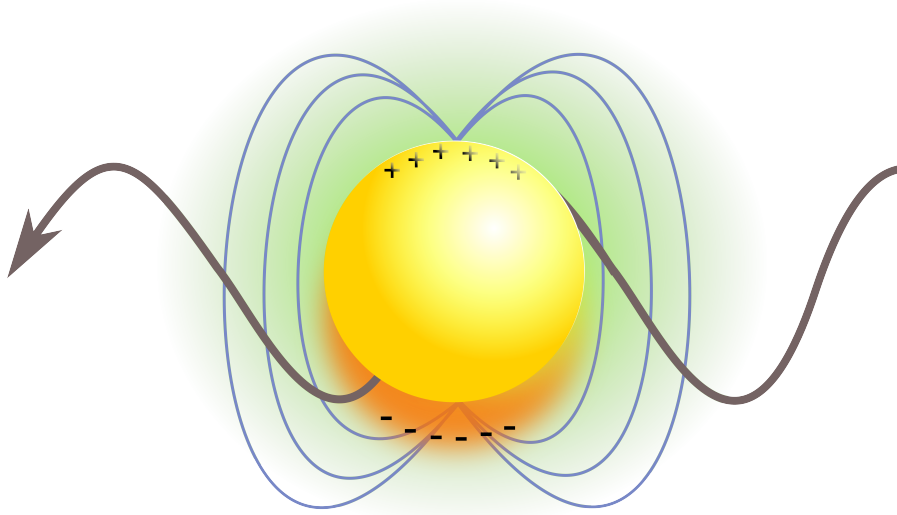


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von Oberflächenplasmonen: Eine auf das Nanopartikel einwirkende elektromagnetische Welle (grau) durchdringt dieses vollständig und regt die Leitungselektronen des Metalls zu einer kollektiven Schwingung an.

2.3.2 Oberflächenplasmonenresonanz sphärischer Partikel

Bei Plasmonen können die freien Elektronen eines Metalls als Elektronengas der Teilchendichte n_0 betrachtet werden, die über einem positiv geladenen Hintergrund von Atomrümpfen schwingen. Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ ist mit dem Brechungsindex n sowie dem Absorptionskoeffizient κ verbunden und beschreibt die Antwort des Materials auf ein externes Feld.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i \cdot \varepsilon''(\omega) \quad (2.12)$$

Dabei beschreibt der Realteil ε' die Polarisation durch das externe Feld und der Imaginärteil ε'' die relative Phase der Antwort in Bezug auf das externe Feld bzw. die Energiedissipation. Die Dielektrizitätsfunktion ist über die Maxwell-Relation $n + ik =$

2 Nanopartikel

$\sqrt{\varepsilon}$ mit der Polarisierbarkeit P verbunden.

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 \cdot E} \quad (2.13)$$

Ganz allgemein kann das Verhalten der freien Elektronen von idealen Metallen unter dem Einfluss einer äußeren Kraft näherungsweise durch das Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell beschrieben werden, wobei nur die Leitungselektronen berücksichtigt und die Rumpfelektronen vernachlässigt werden. Diese Annahme ist bei Gold und Silber gerechtfertigt (siehe vorherigen Abschnitt). Das Verhalten eines Elektrons mit der Masse m_e und der Ladung e im Einfluss des äußeren elektrischen Feldes $E = E_0 \cdot e^{-i\omega \cdot t} + \text{c.c.}$ kann durch folgende Bewegungsgleichung beschrieben werden:

$$m_e \cdot \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + m_e \cdot \Gamma \cdot \frac{\partial r}{\partial t} = e \cdot [E_0 \cdot e^{-i\omega \cdot t} + \text{c.c.}] \quad (2.14)$$

Klassisch ist dies ein getriebener harmonischer Oszillator, bei dem die Dämpfungskonstante Γ bzw. die reziproke Kollisionszeit den Mittelwert des Drifts der Elektronenschwingung durch die Ladung, Verunreinigungen und Gitterdefekte der Partikel beschreibt. Die stationäre Lösung der Gleichung 2.14 ergibt die Auslenkung r der Elektronen aus der Ruhelage.

$$r = \frac{e}{m_e} \cdot \frac{1}{\omega^2 + i \cdot \Gamma \cdot \omega} \cdot E_0 \quad (2.15)$$

Mit der Auslenkung r kann das Dipolmoment $\mu = e \cdot r$ und damit auch die Polarisierbarkeit $P = \rho_{free} \cdot \mu$ berechnet werden. Letztere ist die Dichte der freien Elektronen im Partikel. Durch die Abhängigkeit der Dielektrizität von der Dämpfungskonstante hängt die Dielektrizität ebenso vom Radius der betrachteten Edelmetallpartikel ab. Dies tritt besonders dann auf, wenn die Partikelgröße im Bereich der mittleren freien Weglänge von Elektronen des Metalls liegt.

Somit ergibt sich der Ausdruck 2.12 für die komplexe dielektrische Funktion eines Systems mit n freien Elektronen pro Einheitsvolumen zu folgendem Ausdruck:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \cdot \Gamma \cdot \omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \cdot \frac{\omega_p^2 \cdot \Gamma}{\omega \cdot (\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (2.16)$$

Dieser enthält die Drude-Plasmafrequenz ω_p , für die gilt:

$$\omega_p = \left(\frac{n \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

Da die Elektronen - im Gegensatz zum freien Elektronengas - an Atome gebunden sind, unterscheidet sich die Drude-Plasmafrequenz von der Frequenz des freien Elektronengas bei realen Metallclustern. Zur Korrektur wird formal statt der Masse des Elektrons m_e die effektive Masse m_{eff} als Größe eingeführt. Die effektive Masse ist

eine materialabhängige Größe.

Die Drude-Plasmafrequenz beschreibt die Eigenfrequenz des Elektronengases ohne jegliche Dämpfung ($\Gamma = 0$). Alle Elektronen bewegen sich in Phase. Ist die Frequenz wesentlich größer als die Dämpfung ($\omega \gg \Gamma$), kann die Dielektrizitätsfunktion in Real und Imaginärteil zerlegt werden. Man erhält die Gleichungen 2.18 und 2.19, die die optischen Eigenschaften der Leitungsbandelektronen in realen Metallen näherungsweise beschreibt.

$$\varepsilon'(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.18)$$

$$\varepsilon''(\omega) \approx \frac{\omega_p^2 \cdot \Gamma}{\omega^3} \quad (2.19)$$

2.3.3 Berechnung von Extinktionsspektren von Edelmetallnanopartikeln

Wie bereits erläutert, kommt es zu Streuungsprozessen an der Oberfläche der Cluster, wenn der Radius des betrachteten Nanopartikels in der Größe der mittleren freien Weglänge für Elektronen in dessen Material liegt. Die mittlere freie Weglänge beträgt bei 273 K für Silber 52 nm und für Gold 42 nm. Die Streuung der Elektronen führt zur Störung der kollektiven Oszillation. Damit verkürzt sich die Plasmonenlebensdauer τ und es vergrößert die Dämpfungskonstante. Aus diesem Grund muss die Dämpfungskonstante durch folgende, von der mittleren freien Weglänge abhängige Gleichung ersetzt werden:

$$\Gamma(R) = \Gamma_\infty + \Delta \cdot \Gamma(R) = \frac{\nu_{Fermi}}{l_\infty} + A \cdot \frac{\nu_{Fermi}}{R} \quad (2.20)$$

Der auch als $1/R$ bekannte Zusammenhang enthält zusätzlich den Parameter A . Dieser ist eine theorieabhängige Größe und wird meist 1 gesetzt. Der Ausdruck $1/R$ gibt das Verhältnis der Streuung der Elektronen an der Oberfläche der Nanopartikel, welche abhängig von der Kugeloberfläche ist, zu der Menge der Elektronen im gesamten Volumen der Oberfläche an. Die komplexwertige Dielektrizitätsfunktion ändert sich durch die größenabhängige Dämpfungskonstante zu folgendem Ausdruck:

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon_{bulk}(\omega) + \omega_p^2 \cdot \left(\frac{1}{\omega^2 + \Gamma_\infty^2} - \frac{1}{\omega^2 + \Gamma^2(R)} \right) + i \cdot \frac{\omega + \omega_p^2}{\omega} \cdot \left(\frac{\Gamma(R)}{\omega^2 + \Gamma^2(R)} - \frac{\Gamma_\infty}{\omega^2 + \Gamma_\infty^2} \right) \quad (2.21)$$

Die Mie-Theorie beschreibt die Antwort der Elektronen des Partikels auf ein elektromagnetisches Feld unter dem Einfluss des ihn umgebenden Mediums. Dabei werden das Metall und das umgebende Medium als homogenes Kontinuum betrachtet. Mit einer mathematisch anspruchsvollen, aber auf wenigen Annahmen beruhenden Theorie gelang es erstmals Gustav Mie im Jahre 1908, das Problem hinreichend zu beschreiben. Dazu verwendete er die Maxwell-Gleichungen in Polarkoordinaten mit den notwendigen Randbedingungen, um den Einfluss des elektromagnetischen Feldes

2 Nanopartikel

auf die Elektronen zu beschreiben. Der Extinktionsquerschnitt σ_{ext} kann somit in Abhängigkeit des Volumens V des Partikels und des ihn umgebenden Mediums mit der Dielektrizitätsfunktion ε_m nach Gleichung 2.22 beschrieben werden.

$$\sigma_{ext}(\omega) = \frac{9 \cdot \omega \cdot \varepsilon_m^{3/2}}{c} \cdot V \cdot \frac{\varepsilon''(\omega)}{(\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon''(\omega)^2} \quad (2.22)$$

Unter der Annahme, dass ε'' unabhängig von der Frequenz ω ist, ist die Resonanzbedingung erfüllt, wenn $\varepsilon'(\omega) = -2\varepsilon_m$ gilt. Dies zeigt, dass die Lage der Plasmonenbande stark abhängig von der Dielektrizitätsfunktion des den Partikel umgebenden Mediums ist. Gleichung 2.22 ist eine vom Volumen des Nanopartikels abhängige Größe. Durch Normierung wird mit Gleichung 2.23 die volumenunabhängige Absorptionskonstante k erhalten.

$$k(\lambda) = \frac{\sigma_{ext}}{V_0} = \frac{18 \cdot \pi \cdot \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon''(\omega)}{(\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon''(\omega)^2} \quad (2.23)$$

$$A(\lambda) = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{\delta \cdot [c]}{\log e} \cdot k(\lambda) \quad (2.24)$$

Setzt man Gleichung 2.23 in das bekannten Lambert-Beer-Gesetz ein, kann das Plasmonenspektrum von Metallpartikeln näherungsweise berechnet werden. Hierbei ist $[c]$ die Konzentration des Metalls in der Lösung und δ die Schichtdicke der durchstrahlten Lösung.

Berechnung der Extinktionsspektren von Kern-Schale-Nanopartikel Bei der Berechnung von Extinktionsspektren von Kern-Schale-Nanopartikeln muss die Dielektrizitätsfunktion des Kerns und der Schale sowie deren Kopplung betrachtet werden. Mit der Drude-Gans-Theorie kann der Extinktionskoeffizient für Kern-Schale-Partikel nach Gleichung 2.25 berechnet werden.^[31] Dabei ist ε_c die komplexwertige Dielektrizitätsfunktion des Kerns, ε_{sh} die komplexwertige Dielektrizitätsfunktion der Schale, R der Radius des Kerns und d die Dicke der Schale.

$$k(\lambda) = \frac{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_m^{1/2}}{\lambda} \cdot \text{Im} \left(\frac{A}{B} \right) \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} A &= (\varepsilon_{sh} - \varepsilon_m) \cdot (\varepsilon_c + 2\varepsilon_{sh}) + \left(\frac{R}{R+d} \right)^3 \cdot (\varepsilon_c - \varepsilon_{sh}) \cdot (\varepsilon_m + 2\varepsilon_{sh}) \\ B &= (\varepsilon_m + 2\varepsilon_{sh}) \cdot (\varepsilon_{sh} + 2\varepsilon_m) + 2 \left(\frac{R}{R+d} \right)^3 \cdot (\varepsilon_c - \varepsilon_{sh}) \cdot (\varepsilon_{sh} - \varepsilon_m) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Anschließend kann die Absorptionskonstante k wiederum in das Lambert-Beer-Gesetz eingesetzt werden um die Extinktionsspektren der Kern-Schale-Nanopartikel zu berechnen.

Berechnung der Extinktionsspektren von Nanostäbchen Für die Berechnung von Nanostäbchen muss das Aspektverhältnis ξ berücksichtigt werden, welches aus der Länge a und dem Radius b des Stäbchens berechnet wird. Mit der 1912 von Gans^[32] auf Stäbchen erweiterten Mie-Theorie können die zwei Banden berechnet werden. P_j sind die Depolarisationsfaktoren der die Längs- und die Querachsen, wobei das Verhältnis a/b das Aspektverhältnis angibt. Generell erscheinen zwei Maxima in einem Plasmonenspektrum ellipsoider Partikel. Die hypsochrome Bande entspricht der transversalen Plasmonenabsorption und verschiebt sich schwach zu kürzeren Wellenlängen mit steigendem Aspektverhältnis. Die bathochrome Bande entspricht der der longitudinalen Plasmonenabsorption und verschiebt sich sehr stark zu längeren Wellenlängen mit steigendem Aspektverhältnis.

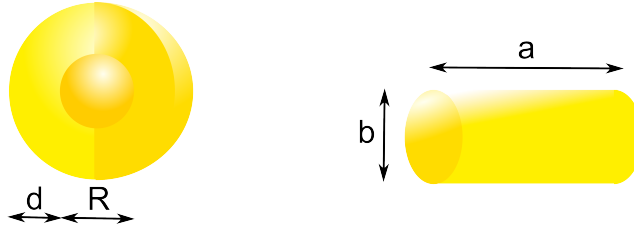


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Kern-Schale-Nanopartikels und eines Nanostäbchens.

$$k(\lambda) = \frac{2 \cdot \pi \cdot \epsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \cdot \sum_j \frac{P_j^{-2} \cdot \epsilon''}{\left(\epsilon' + \frac{1-P_j}{P_j} \cdot \epsilon_m\right)^2 + \epsilon''^2} \quad (2.27)$$

$$P_a = \frac{1 - \epsilon^2}{\epsilon^2} \cdot \left[\frac{1}{2 \cdot \epsilon} \cdot \ln \left(\frac{1 + \epsilon}{1 - \epsilon} \right) - 1 \right] \quad (2.28)$$

$$P_b = P_c = \frac{1 - P_a}{2}$$

$$\epsilon^2 = 1 - \xi^2 = 1 - \left(\frac{a}{b} \right)^2 \quad (2.29)$$

3 Heterogene Katalyse

Die Katalyse ist eines der wichtigsten Forschungsgebiete sowohl aus ökonomischer und ökologischer Sicht als auch bezüglich der Grundlagenforschung. Wilhelm Ostwald gilt zweifelsohne als der Wissenschaftler, der das Verständnis von der Katalyse maßgeblich geprägt hat. Er formulierte 1894: *Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes.*^[33] Er präzierte sieben Jahre später seine Definition zur Katalyse durch folgende Aussage: *Ein Katalysator ist jeder Stoff, der ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.*^[34] Für seine Forschung auf dem Gebiet der Katalyse erhielt Ostwald im Jahre 1909 den Nobelpreis für Chemie. Knapp einhundert Jahre später erhielt wieder ein Wissenschaftler für seine bedeutenden Ergebnisse auf dem Gebiet der Katalyse den Nobelpreis für Chemie: Gerhard Ertl war es gelungen wichtige Prozesse auf der Oberfläche von Modellkatalysatoren zu identifizieren und zu interpretieren. Die erweiterte Definition eines Katalysators beinhaltet neben der Beschleunigung der Reaktion auch, dass der Katalysator nach der Katalyse unverändert vorliegt. In einem Energiediagramm können wichtige Aspekte von Katalysatoren gezeigt werden (siehe auch Abbildung 3.1). Katalysatoren zeichnen sich im allgemeinen dadurch aus, dass sie die Aktivierungsenergie einer thermodynamisch bevorzugten Reaktion absenken. Dabei spielt weniger die direkte Absenkung der Energiebarriere eine Rolle als die Erzeugung von neuen Reaktionspfaden. In Abbildung 3.1 ist dieser Zusammenhang dargestellt. Neben der Erhöhung der Geschwindigkeit einer Reaktion ist die Erhöhung der Selektivität einer Reaktion beispielsweise einer Hydrierung oder Oxidation ein weiterer entscheidender Vorteil von Katalysatoren. Moderne Hochleistungskatalysatoren sind meist in der Lage gleichzeitig chemo-, regio- und stereoselektiv zu wirken. Ein Beispiel hierfür ist der Ziegler-Natta-Katalysator zur Polymerisation von Olefinen.^[35]

Katalysatoren können grob in Metalle, Oxide, Sulfide und Festkörpersäuren eingeteilt werden. Häufig tritt jedoch eine Mischung von mehreren Katalysatortypen auf. Dazu zählen an Metalloxiden fixierte Metallpartikel, die sehr häufig Anwendung finden. An diesen Systemen wurden systematische Untersuchungen über den Einfluss von Parametern, wie der Größe, der Form, der Substrat-Metall-Wechselwirkung und der Liganden auf die katalysierte Reaktion durchgeführt. Der folgende Abschnitt beleuchtet diese Aspekte genauer. Gold ist sowohl in der homogenen Katalyse in Form von Organometallkomplexen als auch in der heterogenen Katalyse als Metallpartikel als katalytisch aktives Metall bekannt.^[36] Nanopartikel besitzen sowohl Eigenschaften von Katalyse in homogener Phase wie den Einfluss von Liganden und des Lösungsmittels als auch Eigenschaften von Katalyse in heterogener Phase, wie Diffusionsbarrieren und Adsorptions- Desorptionsgleichgewichte. Sie können aus der Sicht der heteroge-

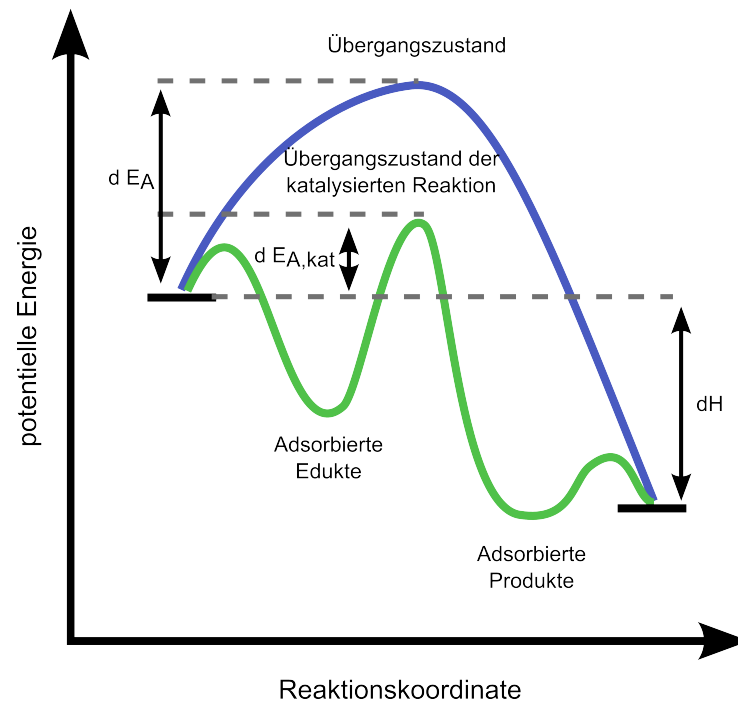


Abbildung 3.1: Potentielle Energiekurve für eine nicht-katalysierte (blaue Kurve) und eine katalysierte (grüne Kurve) Reaktion. Die Kurven beschreiben das Ostwald-Konzept, nach dem der Katalysator die Geschwindigkeit beschleunigt, aber nicht den Mechanismus verändert.

nen Katalyse als quasi-homogener Katalysator bezeichnet werden. Da in den experimentellen Arbeiten Nanopartikel oberhalb von 3 nm benutzt werden, kommen im wesentlichen die Konzepte der heterogenen Katalyse zum Tragen und soll im Folgenden erläutert werden.

3.1 Einflussparameter auf die heterogene Katalyse

Zahlreiche Studien zu Einflussgrößen auf die Aktivität von Katalysatoren sind veröffentlicht worden. Gute Zusammenfassungen auf dem Gebiet findet man in den Arbeiten von Somorjai^[37] und Cuenya.^[38] In dieser Arbeit liegt jedoch der Schwerpunkt auf der Katalyse mit Goldnanopartikeln.

3.1.1 Größeneffekte

Bei Katalysatoren, deren aktives Zentrum ein Metallpartikel darstellt, spielt die Größe der Partikel und damit die Größe deren Oberfläche eine entscheidende Rolle. Je kleiner ein Partikel ist, desto größer ist der Anteil an Oberflächenatomen und damit der Anteil an für die Katalyse relevanten Positionen. Bei einem 2 nm großen Goldpartikel liegen ca. 60 % der Atome an der Oberfläche. Vergrößert sich der Partikel auf 8 nm, befinden sich nur noch 20 % der Atome an der Oberfläche. Ebenso sinkt die Anzahl an gering koordinierten Atomen, welche einen weiteren wichtigen Einfluss auf die Katalyseaktivität besitzen. Daneben sind Ladungsüberschüsse und der Übergang von metallischem zu nichtmetallischen Verhalten mit sinkender Atomanzahl wichtige Faktoren für die erhöhte Aktivität von kleineren Goldnanopartikeln.

Mit einer einfachen geometrischen Überlegung unter Zuhilfenahme der Gitterkonstanten g kann die Anzahl der Atome N_{Atome} in einem Nanopartikel in Abhängigkeit des Durchmessers d für sphärische Partikel näherungsweise nach Gleichung 3.1 berechnet werden.

$$N_{Atome} = \frac{2 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{d}{g}\right)^3 \quad (3.1)$$

Der fraktionale Anteil der Oberflächenatome ergibt sich nach Gleichung 3.2.

$$f = 1 - \left(1 - \left(\frac{g}{d}\right)\right)^3 \quad (3.2)$$

Durchschnittlich haben dem entsprechend Goldnanopartikel aus kolloidaler Synthese ein Oberflächen zu Volumenverhältnis zwischen 0.1 und 0.4.

Größeneffekte bei Goldnanopartikeln sind schon seit den Arbeiten von Haruta bekannt. Er hat fand heraus, dass die Oxidation von CO zu CO₂ unterhalb der Raumtemperatur mit Goldnanopartikeln in der Größe zwischen 2 und 3 nm am effektivsten ist. Seine Goldnanopartikel waren auf TiO₂ bzw. Fe₃O₄ fixiert.^[39] Goodman^[3] wies im Jahre 2000 nach, dass der Metall-zu-Nichtmetallübergang eine Rolle bei der katalytischen Aktivität von Goldclustern spielt. Dazu führte er Rastertunnel-

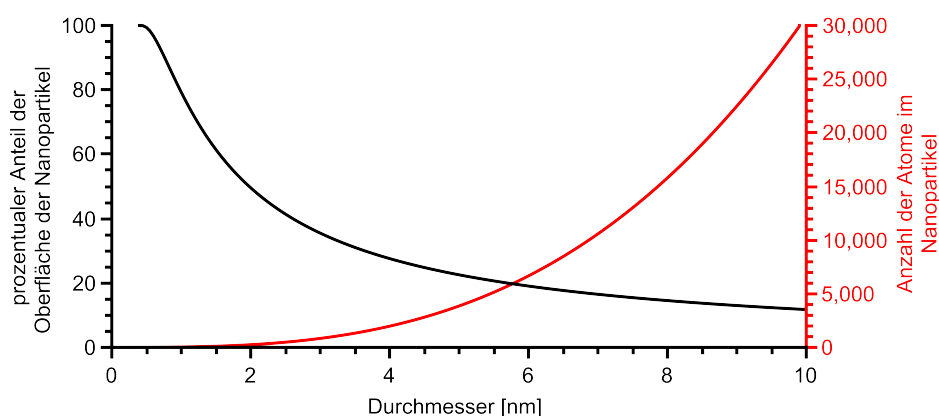


Abbildung 3.2: Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Größe des Nanopartikels und der Anzahl der Atome sowie dem prozentualen Anteil der Oberflächenatome (genähert für Goldatome mit $g = 0.408$ nm).

spektroskopische Studien (Rastertunnelspektroskopie (STS)) an Goldclustern von 1 bis 6 nm Größe auf TiO_2 durch. 3 nm große Goldcluster zeigten in dieser Studie die höchste Aktivität. Diese Erkenntnis wurde der Verkleinerung der Bandlücke zugeschrieben. Generell könnte man zu der Aussage gelangen, dass kleinere Goldnanopartikel immer bessere Katalysatoren sind. Für Gold gibt es allerdings einige Beispiele, die dieser Aussage widersprechen. Dies sind zum einen die Arbeiten von Hutchings zur Hydrochlorierung von Acetylen mit Salzsäure an einem Au/C-System^[40] und die eigenen Arbeiten zur Hydrierung von 4-Nitrophenol mit Natriumborhydrid in Gegenwart von kolloidalem Gold.^[41] Bei den Arbeiten von Hutchings erwiesen sich Goldcluster mit einer Größe von 5 bis 20 nm als die Spezies, die in der Katalyse aktiv sind. Wichtig für die Hydrochlorierung ist auch die Anwesenheit von Au(III)-Ionen. Die Goldnanopartikel stellen das Reservoir für die Bildung von Gold(III)-Ionen dar, welche durch oxidative Prozesse während der Reaktion gebildet werden. Die Arbeitsgruppe konnte darüber hinaus ausschließen, dass Goldcluster an der direkten Reaktion beteiligt sind. Bei den eigenen Arbeiten zeigte sich, dass kolloidale Partikel mit einer Größe von 13 nm am aktivsten sind. Mögliche Gründe für diesen Effekt werden in dieser Arbeit untersucht werden. Somorjai et al. konnten zeigen,^[42] dass die Größe von Platinnanopartikeln die Selektivität der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan stark beeinflusst ist. Es zeigt sich, dass Nanopartikel mit einer Größe von 8 nm aktiver sind und mit einer bis zu 80 %-igen Selektivität Benzol in Cyclohexan umgesetzt wird, während die Selektivität für 2 nm große Partikel auf 20 % sinkt. Die Autoren führen dies auf die Form der Nanopartikel und dem damit verbundenen Verhältnis von $\{100\}$ zu $\{111\}$ -Flächen der Kuboktaeder zurück.

3.1.2 Substrateffekte

Ein weiterer wichtiger Aspekt betrifft die Substrat-Metall-Wechselwirkung. Möchte man diesen Effekt genauer verstehen, ist es wichtig zu beachten, dass sich der Metall-Substrat-Effekt und der Größeneffekt in der Katalyse häufig überlagern. Es ist daher schwierig, von reinen Substrateffekten zu sprechen.^[43]

Häufig wird das Substrat als Trägermaterial betrachtet, welches nicht an der Katalyse teilnimmt. Dabei ist jedoch beispielsweise die Kontaktlinie, die Konzentration der Defektstellen auf der Oberfläche in der Nähe des Metallpartikels und die Art des Trägermaterials von großer Bedeutung für die Beschreibung von Mechanismen und ist ein nicht zu unterschätzender Faktor in katalytischen Aktivität. Welche dramatischen Auswirkungen das Substrat auf ein Metall haben kann, hat die Arbeitsgruppe von Freund mit den theoretischen Arbeiten von Pacchioni zeigen können.^[44] Sie demonstrierten, dass die Ladung von Goldatomen stark von der Unterlage abhängt. Goldatome auf dünnen MgO-Filmen bestehend aus zwei Monolagen sind geladen, während Goldatome auf dickerem MgO ungeladen sind. Frühere Arbeiten von Häkkinen^[45] auf dem Gebiet der geträgerten Goldcluster deuten in dieselbe Richtung. Der Ladungsübertrag vom MgO-Substrat in den Goldcluster wird als Ursache für die erhöhte katalytischen Aktivität bei der Oxidation von CO angesehen. Ein ähnlicher Ladungsübertrag ist auch bei Goldnanopartikeln welche auf Ceroxid bzw. Zirkoniumoxid deponiert waren, aufgetreten.^[46] Goodman konnte nachweisen, dass Goldnanopartikel auf der Oberfläche oxidiert werden und der geladenen Cluster durch das Substrat stabilisiert wird.^[47]

3.1.3 Ligandeneffekte

Über Ligandeneffekte auf die Katalyse mit Nanopartikeln ist bisher wenig bekannt, jedoch wird deren Einfluss potentiell unterschätzt.

Die Arbeitsgruppe um Bäume hat hierzu systematische Untersuchungen durchgeführt.^[48] Dazu bedienten sie sich trägerfixierter Platinnanopartikel; veränderten die Länge der Alkanthiolliganden und nutzten als Modellsystem die katalysierte CO-Oxidation. Wichtig ist jedoch, dass andere Parameter wie die Größe oder Form konstant und damit vergleichbar blieben. Beides ist durch einen separaten Syntheseansatz gelungen. Als Ligand wurde zum einen Hexanthiol und zum anderen Dodecanthiol verwendet. Nanopartikel mit ersterem Liganden aktivierten Kohlenmonoxid ab 180 °C, während Nanopartikel mit Dodecanthiol bereits ab 160 °C Kohlenmonoxid aktivieren konnten. Diese Werte sind gut mit der Desorption der Ligandenhülle korrelierbar, was auf einen Deaktivierungsmechanismus durch die Liganden schließen lässt. Von Schwefel, der in den Thiolliganden enthalten ist, ist bekannt, dass er als Katalysatorgift wirkt. Dies kann diese Beobachtungen erklären. Eine weitere Arbeit auf diesem Gebiet, welche bereits 1997 erschienen ist, stammt von Bönemann.^[49] Dieser konnte zeigen, dass chirale Liganden auf der Oberfläche von Platinkolloiden ebenfalls eine enantioselektiven Hydrierung ermöglichen. Er verwendete dabei 1 bis 10 nm große Platinnanopartikel,

welche mit dem Alkaloid Dihydrocinchonidin funktionalisiert waren. Als Testreaktion ist die Hydrierung von Ethylpyruvat mit Wasserstoff gewählt worden. Es konnten Entatiomerenüberschüsse von bis zu 92 % erreicht werden. Die besten Ergebnisse lieferten dabei Platin in Form von Kolloiden und ein Platinkatalysator fixiert auf Aluminiumoxid welche beide mit Dihydrocinchonidin funktionalisiert waren. Im Jahre 2010 veröffentlichte die Arbeitsgruppe Huang eine interessante Arbeit über die Reduktion der Cu_2O -Partikel mit CO oder Wasserstoff.^[50] Die Nanopartikel hatten eine Größe von 300 bis 900 nm und waren mit Ölsäure oder PVP geschützt. Für derartig große Nanopartikel sind die oben beschriebenen Effekte zur Größenabhängigkeit vernachlässigbar. Lediglich die gesamte Oberfläche der Partikel muss konstant gehalten werden. Das schwach koordinierende PVP war für alle Experimente der bessere Ligand im Vergleich zur stärker koordinierenden Ölsäure. Die Autoren begründen dieses Verhalten mit einem Oberflächenblockierungsmechanismus. Ebenso wird die spezifische Bindung von Liganden an Kristallebenen als Ursache diskutiert.

Park und Somorjai^[51] veröffentlichen 2008 ihre Ergebnisse über die ligandenabhängige Katalyse mit unterschiedlich geformten und stabilisierten Platinnanopartikel. Die gewählte Modellreaktion war auch hier die katalytische Oxidation von CO. Für die Kuboktaeder oder Würfel mit einer Größe von 12.6 nm bzw. 13.4 nm ist Tetradodecyltrimethylammoniumbromid (TDAB) das geeignete Ligandensystem. In dieser Studie bestätigte sich, dass Alkanthiole wie Hexanthiol eher ungeeignete Liganden für Katalysatoren sind.

Allen Studien ist gemein, dass keine systematischen Untersuchungen hinsichtlich der Ligandensphäre und der Größe der verwendeten Nanopartikel gemacht wurden. Ebenso scheint der Ansatz der Variation der Liganden bei der Synthese der Kolloide als ungeeignet, da hier Änderungen der Form und der Größe auftreten können und somit die gewonnenen Ergebnisse schlecht vergleichbar sind.

3.1.4 Formeffekte

Erreichen Cluster oder Nanopartikel eine Größe von über 5 Å, ist es vor allem für Metalle wahrscheinlich, dass diese kristallin sind. Metallkristallite bilden wie alle Kristallite unterschiedliche Kristallorientierungen je nach Facette aus. Für viele Edelmetalle und die Palladiumgruppe ist die {111}-Orientierung der Metallatome an der Oberfläche die thermodynamisch stabilste Form. Die prozentuale Verteilung der Kristallorientierungen hängt dabei besonders von der Form der Kristallite ab. Xu et al. ist es gelungen, Silbernanowürfel mit einer Kantenlänge von 50 nm und Silberplättchen mit einer Kantenlänge von 200 nm in Lösung herzustellen.^[52] Interessanter Weise katalysieren Silberwürfel die Styrol-Oxidation 20-mal besser als die Nanoplättchen. Die ebenfalls untersuchten Nanosphären mit einer Mischung aus {111}- und {100}-Kristallebenen waren hingegen nur dreimal reaktiver.

Das Verhältnis der unterschiedlichen Kristallorientierungen kann auch den Mechanismus beeinflussen. Die Adsorption der Reaktanden kann auf den Kristallorientierungen bevorzugt sein, während die Katalyse auf einer anderen Kristallfläche bzw. an den Ecken oder Kanten abläuft. You et al. beobachteten die Sauerstoffreduktionsfähig-

keit von regelmäßig angeordneten Platinnanopartikel mit einer Größe von 7.5 nm. Die Adsorption des Sauerstoffs erfolgt auf den $\{100\}$ -Flächen und die Reduktion auf den $\{111\}$ -Flächen.^[53] Generell gilt jedoch, dass höher indizierte Kristallflächen häufig katalytische Zentren sind. Höher indizierte Kristallflächen sind jedoch thermodynamisch instabiler, weshalb sie bei Metallnanopartikeln nur in einem geringen Prozentsatz vorkommen. Wang et al. fanden beispielsweise heraus, dass tetrahexaedrische Platinnanopartikel im Verhältnis zu den untersuchten sphärischen Platinnanopartikeln eine doppelt so hohe Aktivität bei der Oxidation von Ameisensäure und Ethanol zeigen.^[54] Tetrahexaedrische Nanopartikel haben einen besonders hohen Anteil von $\{730\}$ -, $\{210\}$ - und $\{520\}$ -Flächen. Ein Extremfall höher indizierter Flächen sind Ecken und Kanten. Das relative Verhältnis von Ecken und Kanten zu Flächen ist ein weiterer Einflussfaktor bei der formabhängigen Katalyse. Es ist bekannt, dass Ecken und Kanten besonders häufig katalytische Zentren sind. Sie sind deshalb katalytisch aktiver, weil die Atome in diesen Positionen weniger Nachbaratome und somit mehr ungesättigte Bindungsstellen haben. Die Koordinationszahl kann beispielsweise für ein Atom in einer Kristallfläche bei neun liegen, während für Atome an Eckenposition die Koordinationszahl auf vier gesunken ist. Im Jahre 2010 untersuchten Cuenya et al. die Oxidation von 2-Propanol an unterschiedlich geformten, 0.8 bis 1.0 nm großen, auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgerten Platinnanopartikeln.^[55] Die Arbeit belegt, dass mit zunehmendem Anteil an Ecken und Kanten die katalytische Aktivität drastisch erhöht wird. Kleine Nanoplättchen sind beispielsweise bei 50 K geringeren Temperaturen aktiver als Oktaeder in der selben Größe. Darüber hinaus müssen auch Effekte berücksichtigt werden, bei denen die durch Chemisorption verursachte Morphologieänderung eine Rolle spielen. Nolte et al. haben mittels Streifende Kleinwinkelstreuung (GISAXS)- und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Untersuchungen gezeigt, dass Magnesiumoxid geträgerte Rhodiumcluster unter Einwirkung von Sauerstoff die Kristallorientierung von $\{111\}$ zu $\{100\}$ ändert.^[56] Nach einer Reaktion dieser Oberfläche mit Kohlenmonoxid wird die ursprüngliche bevorzugte $\{111\}$ -Orientierung zurückgewonnen. Ähnliches gilt für die Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff an Goldnanopartikeln auf TiO_2 .^[56]

3.2 Katalytische Mechanismen

Nach der Einführung von Parametern des Katalysators die dessen Aktivität beeinflussen, ist es für das Verständnis der heterogenen Katalyse wichtig, die Teilschritte einer Reaktion zu untersuchen. Generell werden bei der heterogenen Katalyse sieben Teilschritte unterschieden. Zunächst finden die äußere Diffusion (I), die Porendiffusion (II) und die Absorption der Edukte (III) statt. Anschließend erfolgt die chemische Reaktion an der Oberfläche des Katalysators (IV). Nach der Reaktion desorbieren die Produkte (V) und es erfolgt die Porendiffusion (VI) sowie äußere Diffusion (VII) der Produkte. Betrachtet man allerdings nanopartikuläre Systeme in kolloidaler Phase, sind die beiden Porendiffusionsbeiträge vernachlässigbar, da keine Porenstruktur vorhanden ist. Die Adsorption auf der Oberfläche ist einer der Schlüsselschritte bei

3 Heterogene Katalyse

der heterogenen Katalyse.

Langmuir-Isothermen beschreiben die Adsorption eines Moleküls auf einer Oberfläche in Abhängigkeit der Konzentration in der Lösung oder der Gasphase. Dabei wird angenommen, dass alle Adsorptionsplätze identisch sind und keine Wechselwirkung zwischen den Adsorptionsplätzen stattfindet. Mit einer Langmuir-Isotherme kann die maximale Beladung θ einer Oberfläche mit den Teilchen A und deren Konzentration in der Lösung und der Gasphase $[A]$ wiedergegeben werden.

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot [A]}{1 + K_A \cdot [A]} \quad (3.3)$$

Freundlich-Isothermen beruhen auf einem rein empirischen Ansatz. Dieser geht in einem idealisierten Fall davon aus, dass alle Adsorptionspositionen gleich aktiv sind und nur eine Schicht auf der Oberfläche adsorbiert wird. Mit zunehmender Oberflächenbedeckung kann weniger Adsorbat, als mathematisch möglich ist, aufgenommen werden.

$$\theta_A = K_A \cdot [A]^{\frac{1}{m}} \quad (3.4)$$

Langmuir-Freundlich-Isothermen kombinieren die beiden zuvor beschriebenen Ansätze. m ist dabei der Heterogenitätsparameter und ist kleiner oder gleich eins. Er kann für unterschiedliche Substrate und Adsorbate experimentell bestimmt werden.

$$\theta_A = \frac{(K_A \cdot [A])^m}{1 + (K_A \cdot [A])^m} \quad (3.5)$$

Diese Beschreibungen gelten für einen monomolekularen Fall. In einer multimolekularen Phase kann die gesamte Adsorption als Summe der Einzeladsorptionen verstanden werden.

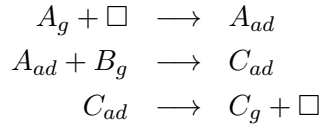
$$\theta_A = \frac{(K_A \cdot [A])^{m_A}}{1 + \sum_{i=1}^N (K_i \cdot [i])_i^m} \quad (3.6)$$

Bei bimolekularen Reaktionen unterscheidet man weiterhin den Eley-Rideal-, den Langmuir-Hinshelwood- und den Mars-van-Krevelen-Mechanismus. Letzter ist jedoch auf oxidative Prozesse beschränkt und soll hier nicht näher diskutiert werden. Anhand der bimolekularen Reaktion bei der A und B zu C reagieren, werden im folgenden Abschnitt die Mechanismen erläutert.

3.2.1 Eley-Rideal-Mechanismus

Beim Eley-Rideal-Mechanismus, welcher 1938 von Rideal und Eley^[57,58] vorgeschlagen wurde, chemisorbiert der Reaktionspartner A auf einem freien Adsorptionsplatz \square an der Oberfläche des Katalysators. Die adsorbierte Spezies A_{ad} reagiert dann mit dem Reaktionspartner B_g . B kann entweder physisorbiert auf der Oberfläche vorliegen oder aus der Gasphase bzw. Lösung mit der adsorbierten Spezies reagieren. Das

entstehende zunächst adsorbierte Produkt C_g desorbiert, liegt als C vor und gibt den Adsorptionsplatz \square für die nächste Reaktion frei.



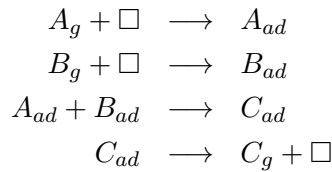
Wählt man das Experiment so, dass nur die Oberflächenreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, so hängt die Bildungsgeschwindigkeit von Produkt C r_C neben dem Bedeckungsgrad der adsorbierten Spezies Θ_A auch von dem Partialdruck p_B bzw. der Konzentration c_B des Reaktanden ab. Die Reaktionsrate steigt bei konstantem Partialdruck p_B , mit zunehmender Konzentration der adsorbierten Spezies an, bis die Sättigungskonzentration dieser erreicht wird. Mathematisch kann die Änderung des Bedeckungsgrades Θ_A mit einer Langmuir-Isotherme beschrieben werden:

$$r_C = \frac{dp_C}{dt} = k \cdot \Theta_A \cdot p_B = k \frac{K_A \cdot p_A}{1 + K_A \cdot p_A} \cdot p_B \quad (3.7)$$

Schematisch ist dieser Zusammenhang in Abbildung 3.3a wiedergegeben. Eley-Rideal-Mechanismen sind relativ selten, aber beispielsweise bei der katalytischen Hydrierung von Ethin zu Ethen an Nickel- oder Eisenkatalysatoren,^[59] bei der Oxidation von Ammoniak zu Stickstoff an Platinkatalysatoren^[60] und beim Wasserstoff-Deuteriumaustausch nachgewiesen worden.^[57,61]

3.2.2 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Im Gegensatz zum Eley-Rideal-Mechanismus werden beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, welcher 1921 von I. Langmuir^[62] und 1930 detaillierter von C. Hinshelwood^[63] beschrieben wurde, beide Reaktionspartner auf der Oberfläche des Katalysators adsorbiert. Nach der Chemiesorption der Edukte A und B diffundieren die beiden Spezies zueinander und es kommt zur Reaktion. Anschließend desorbiert das Produkt C und gibt den Reaktionsplatz \square wieder frei.



Die Bildungsgeschwindigkeit des Produkts C r_C hängt in diesem Fall sowohl von dem Bedeckungsgrad Θ_A der Spezies A als auch von dem Θ_B der Spezies B ab. Beide Reaktionspartner konkurrieren um die Adsorptionsplätze. Dem entsprechend kann bei Erhöhung der Konzentration des Edukts A im Gegensatz zum Eley-Rideal-Mechanismus die Reaktionsgeschwindigkeit auch ab einer bestimmten Konzentration

abnehmen, da somit weniger Adsorptionsplätze für die Spezies B vorhanden sind. Beide Spezies konkurrieren um die gleichen Adsorptionsplätze. Bei der mathematischen Beschreibung eines solchen Mechanismus' müssen zwei Langmuir-Isothermen, eine für die Spezies A und eine für B , berücksichtigt werden. Die Bildungsgeschwindigkeit des Produkts r_C bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich nach Gleichung 3.8 berechnen

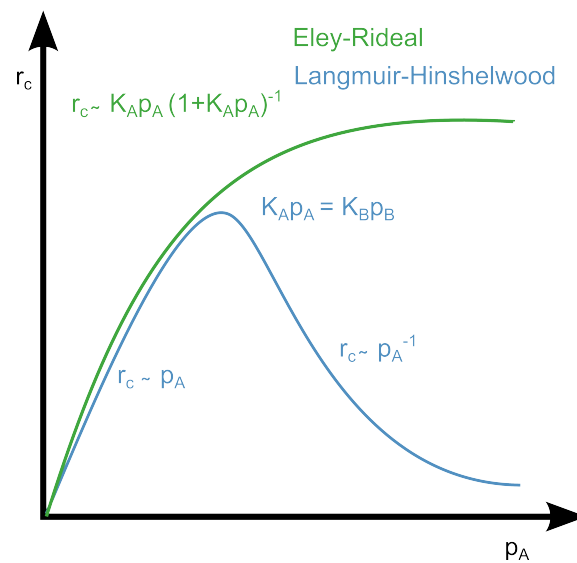
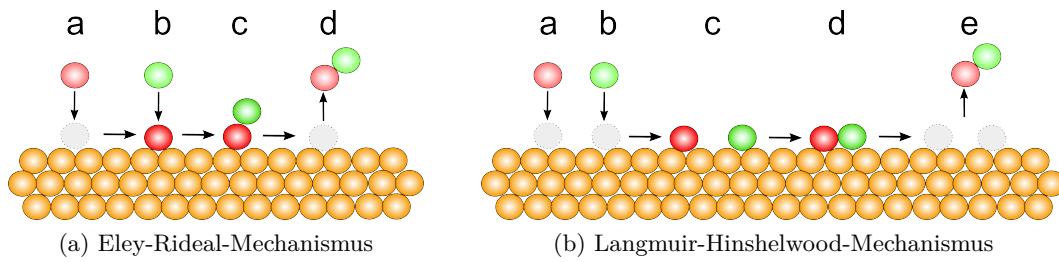
$$r_C = \frac{dp_c}{dt} = k \cdot \Theta_A \cdot \Theta_B = \frac{k \cdot K_A \cdot p_A \cdot K_B \cdot p_B}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)^2} \quad (3.8)$$

Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ist bei weit mehr heterogenen Katalysereaktionen zu finden. Beispiele hierfür sind die CO-Oxidation an Platinkatalysatoren,^[64] die Methanolsynthese aus Synthesegas an Zinkoxidkatalysatoren^[65] und die Oxidation von Ethylen zu Acetaldehyd mit Palladiumkatalysatoren.^[66] Ein schematischer Vergleich der beiden Mechanismen ist auch in Abbildung 3.3b dargestellt.

3.3 Nitroreduktion

Substituierte Aniline sind wichtige Edukte zur Darstellung von pharmakologischen Wirkstoffen, funktionellen Polymeren und Pflanzenschutzmitteln.^[67,68] So wird beispielsweise 4-Aminophenol als Vorstufe für die Paracetamolproduktion durch Reduktion von Nitrobenzol mittels eines PtO_2 oder Pt/C -Katalysators und anschließender saurer Aufarbeitung mit Schwefelsäure gewonnen.^[69] Eine Übersicht über die aktuellen Forschungsergebnisse auf dem Gebiet ist in den beiden Büchern *Handbook of Heterogeneous Catalysis*^[69] und *Modern Gold Catalyzed Synthesis*^[67] zusammengestellt

Zur Darstellung von Aminobenzolen wurde ursprünglich in der Béchamp-Reduktion Nitrobenzol mit Eisenspänen in Salzsäure umgesetzt, wobei auch gleichzeitig Eisen(III)oxid anfällt, welches als Farbpigment genutzt wird.^[70] Moderne Anlagen benutzen Wasserstoff als Reduktionsmittel. Die Reaktion erfolgt bei hohem Druck, bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren wie Raney-Nickel.^[68,71] Ein Nachteil dieses Synthesewegs ist jedoch, dass andere Gruppen wie $\text{C}=\text{C}$ -, $\text{C}=\text{N}$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Bindungen ebenfalls reduziert werden. Selektiv kann die Nitrofunktion mit stöchiometrischen Mengen von Zinn in Salzsäure zum entsprechenden Amin umgesetzt werden.^[72] Goldkatalysatoren bieten den Vorteil, dass sie nicht gesundheitsgefährdend sind und eine selektive Umsetzung von Nitro-Gruppen zu Amino-Gruppen in Gegenwart von Halogenen, $\text{C}=\text{C}$ -, $\text{C}\equiv\text{C}$ -, $\text{C}=\text{N}$ -, $\text{C}\equiv\text{N}$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen mit milden Reduktionsmitteln wie Wasserstoff oder Natriumborhydrid bei Raumtemperatur in wässrigen oder gasförmigen Medium erfolgen kann.^[73] Es wurden viele Studien zur Verbesserung der Katalyse mit den traditionellen Übergangsmetallkatalysatoren Palladium, Nickel und Platin publiziert. Dies führte zu einer Fülle von Katalysatorsystemen, welche speziell auf die Bedürfnisse des jeweiligen Substrats abgestimmt sind.^[69] Als nachteiliger Trend erwies sich jedoch, dass die höhere Selektivität auch mit geringer Aktivität einher geht. Es wird postuliert, dass



(c) Effektive Geschwindigkeit in Abhängigkeit vom Partialdruck

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Eley-Rideal- und des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus' – (a): Die Teilschritte des Eley-Rideal-Mechanismus: **a** Chemisorption von Spezies A, **b** Diffusion des Reaktionspartners B, **c** chemische Reaktion, **d** Desorption des Produkts; (b): Die Teilschritte des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus: **a** Chemisorption von Spezies A, **b** Chemisorption der Spezies B, **c** Diffusion der adsorbierten Spezies, **d** chemische Reaktion, **e** Desorption des Produkts; (c) Geschwindigkeits-Konzentrations-Diagramm für den Eley-Rideal- und den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.

die Dotierung mit Stickstoff, Schwefel oder Phosphor die aktivsten Positionen des Katalysators blockiert und so auf Grund unspezifisch aktiviertem Wasserstoff keine unerwünschten Nebenreaktionen ablaufen kann. Als einer der ersten modifizierte in den späten 1990igern Baumeister et. al.^[69] Platinnanopartikel mit Blei oder H_3PO_4 und konnten so Nitro- in Aminogruppen in Gegenwart von $\text{C}=\text{C}$ -, $\text{C}\equiv\text{C}$ -, $\text{C}=\text{N}$ -, $\text{C}\equiv\text{N}$ -, $\text{C}=\text{O}$ - und C-Hal-Bindungen umwandeln. Auch hier tritt eine Tendenz zu Nebenreaktionen auf, sodass eine Reihe von Hydroxyderivaten gebildet werden. Einen Optimierungsansatz verfolgten Corma und Serna^[74] sowie Chen.^[75] Sie setzten erstmals geträgererte Goldnanopartikel für die selektive Reduktion von Nitro- zu Amino-Funktionen ein. Erstere Gruppe benutzten TiO_2 und Fe_3O_4 als Trägermaterial und die Gruppe von Chen SiO_2 . Die Gruppe um Chen konnte zeigen, dass Goldnanopartikel mit einer moderaten Größe von 7 bis 9 nm halogenierte Nitroaromaten selektiv zu den entsprechenden Aminoaromaten unter Tolerierung des Halogenids umwandeln. Die Gruppen von Corma und Serna nutzen Goldnanopartikel mit einer Größe von 3 bis 4 nm und konnten zeigen, dass die Nitrofunktion selektiv neben $\text{C}=\text{C}$ -, $\text{C}=\text{N}$ -, $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen reduziert werden kann. Bemerkenswert ist auch die erst kürzlich erschienene Arbeit von Kantam.^[76] Diese Arbeitsgruppe berichtete von der erfolgreichen, selektiven Reduktion von 2-Nitroantrachinon an der Nitrofunktion. In Tabelle 3.1 ist eine Auswahl einiger Substanzen mit ihren entsprechenden Katalysatorsystemen angegeben.

3.3.1 Goldkatalysierte 4-Nitrophenolreduktion

In zahlreichen Arbeiten konnte nachgewiesen werden, dass Goldkatalysatoren Nitrofunktionen chemoselektiv umsetzen können. Generell gilt jedoch, dass die Umsetzungsraten geringer sind als mit "traditionellen" Katalysatoren wie Palladium oder Platin. Goldnanopartikel haben jedoch den Vorteil, dass mittels vielfältiger Modifikations- und Synthesemöglichkeiten viele Details wie Form, Größe, Polydispersität, Ligandensphäre und Co-Metall sehr genau eingestellt werden können. Die bei Goldnanopartikel gefundenen Ergebnisse zur Optimierung der Katalyse können anschließend auf andere Metalle übertragen werden. Goldnanopartikel erfüllen somit alle Voraussetzungen als Modellkatalysator. Für die Beurteilung der Aktivität von Katalysatoren ist eine Modellreaktion nötig. Modellreaktion verlaufen typischerweise geradlinig. Das bedeutet, dass keine Nebenprodukte gebildet werden und die entsprechende Reaktion nicht ohne Katalysator stattfindet. Außerdem müssen Produkte und Edukte leicht und für mechanistische Betrachtungen schnell detektierbar sein. All diese Kriterien erfüllt die Reduktion von 4-Nitrophenol. 4-Nitrophenol wurde erstmals 2002 bzw. 2004 von Pradhan^[78] und Esumi^[79] als Testreaktion für die katalytische Aktivität von Nanopartikeln gewählt.

Vor allem die Detektion mittels UV-Vis-Spektroskopie bietet eine vergleichsweise schnelle Analysenmöglichkeit. Ein typischer Reduktionsverlauf ist in Abbildung 3.5 wieder gegeben. Im UV-Vis-Spektrum erkennt man eine ausgeprägte Absorptionsbande bei 400 nm. Diese Bande entsteht bei Zugabe des basischen Natriumborhydrids und wird 4-Nitrophenolat zugeschrieben. Im Verlauf der Reaktion nimmt die Intensi-

Tabelle 3.1: Übersicht über die selektive Reduktionen von substituierten Nitroaromaten mit Goldnanopartikelkatalysatoren.

Edukt	Katalysatorsystem	T (°C)	S (%)	Literatur
1,2-Dinitrobenzol	NAP-Mg-Au ^{a)}	25	82 ^{b)}	Kantam ^[76]
1,4-Dinitrobenzol	NAP-Mg-Au	25	77 ^{b)}	Kantam ^[76]
	HCOONH ₄ -Au/TiO ₂	25	75 ^{b)}	Xia-Bing Lou ^[77]
	NAP-Mg-Au	25	85	Kantam ^[76]
3-Nitrostyrol	HCOONH ₄ -Au/TiO ₂	25	98	Xia-Bing Lou ^[77]
	Au/TiO ₂	120	96	Corma ^[74]
2-Nitroanthrachinon	HCOONH ₄ -Au/TiO ₂	25	96	Xia-Bing Lou ^[77]
4-Nitroacetophenon	HCOONH ₄ -Au/TiO ₂	25	99	Xia-Bing Lou ^[77]
4-Nitroanisol	NAP-Mg-Au	25	95	Kantam ^[76]
	HCOONH ₄ -Au/TiO ₂	25	94	Xia-Bing Lou ^[77]
4-Nitrobenzaldehyd	Au/TiO ₂	100	97	Corma ^[74]
4-Nitrobenzamid	Au/TiO ₂	120	97	Corma ^[74]
4-Nitrobenzoesäure	NAP-Mg-Au	25	89	Kantam ^[76]
	NAP-Mg-Au	25	98	Kantam ^[76]
4-Nitrobenzonitril	HCOONH ₄ -Au/TiO ₂	25	65	Xia-Bing Lou ^[77]
	Au/TiO ₂	140	97	Corma ^[74]
4-Nitrobrombenzol	NAP-Mg-Au	25	93	Kantam ^[76]
	Au/TiO ₂	130	99	Corma ^[67]
4-Nitrophenol	NAP-Mg-Au	25	100	Kantam ^[76]
4-Nitrophenylacetylen	Au/TiO ₂	120	91	Corma ^[67]
4-Nitrozimtsäuremethylester	Au/TiO ₂	110	91	Corma ^[67]

^{a)} NAP-Mg-Au = gold nanoparticles supported on to commercially available Nano ActiveTM Magnesium Oxide Plus, ^{b)} Selektivität der einfachen Nitrogruppen-Reduktion.

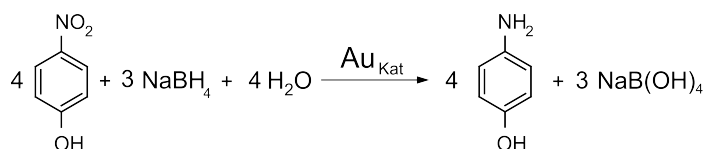


Abbildung 3.4: Reaktionsschema der Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mittels Goldkatalysatoren.

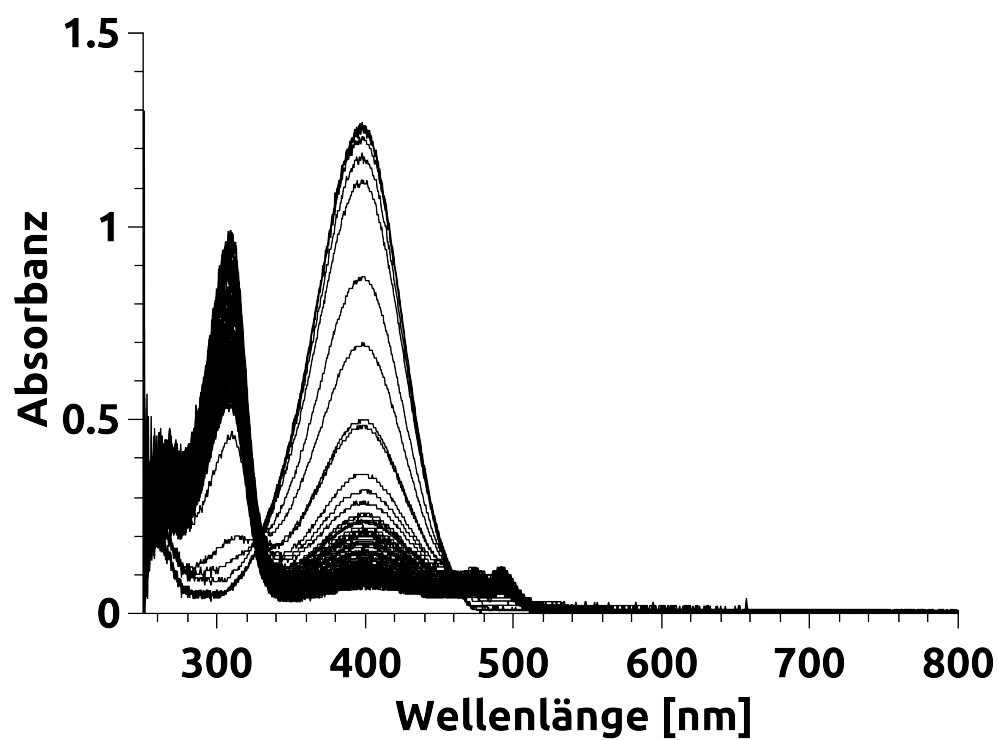


Abbildung 3.5: Serie von UV-Vis-Spektren während des Reaktionsverlaufes der Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mittels Goldkatalysatoren.

tät dieser Bande ab. Zeitgleich wird eine weitere Bande bei 307 nm detektiert. Diese kann laut Literatur 4-Aminophenolat zugeordnet werden.^[78]

Aus der Absorption einer Bande wird mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes bei bekannter Anfangskonzentration ein Konzentrationswert berechnet. Aus der Abnahme der Intensität der Absorption der Bande bei 400 nm kann der zeitliche Verlauf der Reaktion dargestellt werden. Bei dieser Reaktion wird fast ausschließlich mit einem sehr hohen Überschuss von Natriumborhydrid gearbeitet. Deshalb vereinfacht sich das Geschwindigkeitsgesetz zu folgender Gleichung:

$$-\frac{d[Nip]}{dt} = k \cdot [Nip] \quad (3.9)$$

$$[Nip]_t = [Nip]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3.10)$$

$$k = \ln \left(\frac{[Nip]_0}{[Nip]_t} \right) \cdot t \quad (3.11)$$

Dabei ist $[Nip]$ die Konzentration von Nitrophenol, $[Nip]_0$ die Anfangskonzentration, k die Geschwindigkeitskonstante und t die Zeit. Aus dem Anstieg bei logarithmischer Auftragung der Konzentration über die Zeit kann die Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden. Wird die Untersuchung bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, kann darüber hinaus die Aktivierungsenergie der Reaktion nach Gleichung 3.12 bestimmt werden.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (3.12)$$

Hier ist A der Arrheniusfaktor, k die Geschwindigkeitskonstante, E_A die Aktivierungsenergie, R die ideale Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Die Reduktion von 4-Nitrophenol ist in zahlreichen Arbeiten als Modellreaktion eingesetzt worden. Die Ergebnisse dieser Studien sind in den ersten beiden Unterkapiteln dargelegt, wobei ersteres die geträgerten und letzteres die trägerfreien, kolloidalen Systeme behandelt. Bei den meisten Arbeiten wurde das oben beschriebene Auswertungsmodell verwendet. Nur die Arbeitsgruppe Ballauff^[80] und Sönnichsen^[81] beschäftigten sich näher mit dem System. Ihre Ergebnisse werden im Unterkapitel mechanistische Betrachtungen zusammengefasst. In den folgenden Kapiteln liegt der Schwerpunkt auf dem katalytischen System als Modellreaktion.

Geträgerte Goldkatalysatoren

Ein häufig in katalytischen Studien untersuchtes System sind Goldnanopartikel, die auf einem Träger fixiert sind. Dies hat zum einen den Vorteil, dass die Goldnanopartikel stabilisiert sind und schlechter durch die Reaktionsbedingungen deaktiviert werden können, und zum anderen, dass diese Goldnanopartikel einfach vom Produkt abgetrennt und leichter wiederverwendet werden können. Nachteilig ist, dass der Einfluss des Trägermaterials auf die Katalyse nicht bestimmt werden kann. Zwar gibt es eine Vielzahl an verschiedenen Trägermaterialien, wie Tabelle 3.2 zeigt, jedoch unterscheiden sich die Katalysatoren häufig beispielsweise in ihrer Größe. Gleichzeitig kann

Tabelle 3.2: Übersicht über die Reduktionen von 4-Nitrophenol mit verschiedenen geträgerten Goldnanopartikeln als Katalysatoren (* : keine Angabe).

Trägermaterial	Größe der AuNP (nm)	T (°C)	Katalysatormenge (mol%)	k (s ⁻¹)	Literatur
PNIPAM-b-P4VP	3.3	25	20	1.5 · 10 ⁻³	Wang ^[83]
Poly(VCL-co-AAEM)	*	20	0.05	4.0 · 10 ⁻³	Adler ^[84]
PDMAEMA-PS	4.2	25	700	3.2 · 10 ⁻³	Liu ^[85]
PAEM-PS	1.25	20	*	5.1 · 10 ⁻¹	Ballauff ^[86]
PAMAM	2.3	*	100	2.0 · 10 ⁻³	Li ^[87]
Poly(AG-co-VP)	*	15	0.19	7.4 · 10 ⁻³	Ding ^[88]
Anionenaustauschharz	20	25	370	1.6 · 10 ⁻⁴	Pal ^[89]
Poly(DVB-co-AA)	10	25	0.33	5.0 · 10 ⁻³	Yang ^[90]
PMMA	6.9	22	7	7.2 · 10 ⁻³	Haruta ^[91]
Latex	1.5	25	*	1.6 · 10 ⁻⁴	Ballauff ^[80]
SiO ₂ nanorattle	2.8	25	0.5	5.5 · 10 ⁻³	Wu ^[92]
Dabcosil-Silsesquioxan	6.9	25	0.89	3.5 · 10 ⁻³	Benvenuti ^[82]

durch die Herstellungsmethoden schlecht analysiert werden, welche aktive Spezies vorliegt. Die Umsetzungsraten der 4-Nitrophenolreduktion unterscheiden sich stark. Das liegt sowohl an der Verwendung unterschiedlicher Katalysatorvolumina, als auch an der unterschiedlichen Größe der Goldnanopartikeln sowie an der unterschiedlichen Reaktionstemperatur. Ein genereller Trend ist dabei nicht zu erkennen. Es lässt sich aber ableiten, dass Goldnanopartikel in unterschiedlichsten Trägerumgebungen, die an die jeweiligen Bedürfnisse bezüglich Löslichkeit und Quellungsverhalten angepasst wurden, eingesetzt werden können. Am erstaunlichsten sind die Ergebnisse von Benvenuti aus dem Jahre 2012.^[82] Er konnte mit 6.9 nm relativ großen Nanopartikeln und einer sehr niedrigen Katalysatorbeladung sehr gute Umsätze beobachten.

Kolloidale Goldkatalysatoren

Die Katalyse mit kolloidalen Nanopartikeln zählt zu den akademisch orientierten Forschungsfeldern. Sie bietet jedoch den Vorteil die Einflussgrößen auf die Katalyse ungestört beobachten und die Parameter hinsichtlich der Größe und Form der verwendeten Nanopartikel einfach variieren zu können. Generell gibt es dazu wesentlich weniger Arbeiten als für geträgerte Systeme. Kolloidale Nanopartikel können nach der Reaktion nicht zurückgewonnen werden. Die auf diese Weise gewonnenen Ergebnisse lassen sich jedoch problemlos auf geträgerte Systeme übertragen. Kolloidale Nanopartikel bieten weiterhin den Vorteil, dass viele Synthesewege beschrieben sind. Dies gilt im besonderen Maße für Goldnanopartikel. Es können diese in der gewünschten Größe, Form, Polydispersität und Umgebung hergestellt werden. Drei nennenswerte

Tabelle 3.3: Übersicht über die Reduktionen von 4-Nitrophenol mit unterschiedlichen kolloidalen Goldnanopartikeln als Katalysatoren.

Größe der AuNP	T (°C)	Katalysatormenge (mol%)	k(s ⁻¹)	Literatur
115 nm	20	47	1.1 · 10 ⁻¹	Knecht ^[94]
1.1 nm	25	0.6	3.0 · 10 ⁻³	Kawasaki ^[95]
11 nm	25	19	4.7 · 10 ⁻³	Qi ^[93]

Arbeiten sind auf diesem Gebiet vorhanden und in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Bei zwei Publikationen handelt es sich um Arbeiten, bei denen eine neue Syntheseroute von Goldnanopartikeln gefunden wurde und anschließend die erhaltenen Nanopartikel auf ihre katalytische Aktivität untersucht wurden. Das Potential der kolloidalen Goldnanopartikel auf diesem Gebiet ist bis jetzt unterschätzt. Eigene Ergebnisse zu diesem Thema werden in dieser Arbeit vorgestellt.

Die Ergebnisse der kolloidalen Goldnanopartikel bei der Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol entsprechen im Wesentlichen den Ergebnissen, die für geträgerte Nanopartikel gefunden wurde. Die Arbeitsgruppe um Qi^[93] teilt die Katalyse in drei Zeitabschnitte ein. Die erste Phase entspricht der Induktionsperiode, welche maximal 60 s dauert. Während der zweiten Phase erfolgt die eigentliche Reaktion und in der dritten Phase ist die Eduktkonzentration so gering bzw. die Verdünnung so hoch, dass die Geschwindigkeit der Reaktion wieder abnimmt. Die von Qi verwendeten Goldnanopartikel sind mit 115 und 176 nm sehr groß, weshalb keine auf die Größe zurückzuführenden Aktivitätsunterschiede gefunden wurden. Interessant ist jedoch, dass die Partikel vor der Zugabe von 4-Nitrophenol mit Natriumborhydrid gemischt und 10 min gerührt wurden. Dass trotzdem eine Induktionsperiode nachgewiesen wurde, spricht dafür, dass Natriumborhydrid nicht für die Induktionsperiode entscheidend ist und die Induktionsperiode Diffusions- und Adsorptionsprozessen von 4-Nitrophenol zugeschrieben werden kann. In den Arbeiten von Knecht, Kawasaki und Qi gibt es keine Aussagen über eventuelle Zwischenstufen.

3.3.2 Mechanistische Betrachtungen

Die Umsetzung von Nitroverbindungen zu Aminen wurde erstmals systematisch von Haber im Jahr 1898 an Hand von der elektrochemischen Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin an Platinelektroden in Gegenwart von Salzsäure untersucht.^[96] Er detektierte bei dieser Sechs-Elektronenübertragungsreaktion zwei Zwischenprodukte. Zuerst wird die Nitroverbindung in einer Zwei-Elektronenreduktion zu der entsprechenden Nitrosoverbindung unter der Abspaltung von Wasser umgesetzt. Gefolgt wird diese Reaktion von einem weiteren Zwei-Elektronenreduktionsschritt, bei dem das entsprechende *N*-substituierten Hydroxylamin entsteht. Im letzten Zwei-Elektronenschritt wird das Hydroxylaminderivat zum primären Amin umgesetzt. *N*-Arylhydroxylamin kann auch in einer Disproportionierungsreaktion zum primären Amin und zu der Nitrosoverbindung reagieren (vgl. auch Abbildung 3.6). Unter basischen Bedingungen

erfolgt eine Kondensation der Nitroso- und der *N*-Hydroxylaminverbindung zu einem Azoxy-Derivat, wobei ein Äquivalent Wasser abgespalten wird. Bei weiterer Reduktion werden Azo-, Hydrazo- und anschließend Aminoverbindungen gebildet. Insgesamt werden bei dem Kondensationsmechanismus für zwei Aminmoleküle zwölf Elektronen benötigt (vgl. auch Abbildung 3.6). Die ersten beiden Reduktionsschritte bis hin zum Hydroxylaminderivat verlaufen schnell. Eine Desorption der Nitrosoverbindung findet nicht statt. Stattdessen erfolgt sofort die Folgereaktion. Im Gegensatz dazu ist die N-O-Bindungsspaltung im letzten Reduktionsschritt relativ langsam. Aus diesem Grund wird Hydroxylamin im System angereichert, was zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann.

Mechanistische Betrachtungen zur 4-Nitrophenol Reduktion

Für die Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol an Metallnanopartikelkatalysatoren gab es bis 2010 kein mechanistisches Modell. Alle Autoren berufen sich auf die grundlegenden Arbeiten von Haber.^[96] Es wurden lediglich die Aussagen über das Verhalten des Natriumborhydrids an der Metalloberfläche gemacht: Sönnichsen^[81] schlug vor, dass eine Wasserstoffspezies auf der Metalloberfläche adsorbiert und dissoziiert während Liu^[85] davon ausgeht, dass Natriumborhydrid ein Wasserstoffatom auf die Oberfläche überträgt. Aussagen bezüglich des Verhaltens von 4-Nitrophenol sind spärlicher. Generell wird davon ausgegangen, dass es keine Zwischen- und Seitenprodukte gibt, da im UV-Vis-Spektrum nur ein isosbestischer Punkt beobachtet wird. Erst im Jahre 2010 veröffentlichte die Arbeitsgruppe um Ballauff einen Mechanismusvorschlag.^[80] Durch umfangreiche katalytische Testreaktion ist es der Arbeitsgruppe von Ballauff gelungen, einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus bei der Modellreaktion nachzuweisen. Dazu werden Polymerbrüstengeträgerte Gold- und Platinanopartikel hinsichtlich ihrer Aktivität bei der 4-Nitrophenol-Reduktion untersucht. Wobei die Konzentration von Natriumborhydrid, 4-Nitrophenol und der Katalysatormenge variiert wurde. Bei der Variation der Nanopartikelmenge wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Menge der eingesetzten Gold- bzw. Platinpartikel und der Geschwindigkeitskonstante beobachtet. Die Arbeitsgruppe um Sönnichsen hatte ähnlich Untersuchungen durchgeführt und daraus einen Eley-Rideal-Mechanismus geschlossen, bei dem nur die Hydrid-Spezies auf der Oberfläche adsorbiert ist und 4-Nitrophenol aus der Lösung mit der aktivierten Wasserstoffspezies reagiert.^[81] Ballauff et al. zeigten jedoch an Hand ihrer Daten das ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus wesentlich wahrscheinlicher ist. Die Autoren wiesen nach, dass sowohl eine hydridische Spezies als auch 4-Nitrophenol auf der Oberfläche adsorbiert sind und es anschließend zu einer Oberflächenreaktion kommt, die der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Borhydrid-Ionen reagieren zunächst mit der Oberfläche und erzeugen eine Wasserstoffspezies an der Katalysatoroberfläche. Die Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten sind dabei sehr schnell, so dass sie vernachlässigt werden können. Je höher die Konzentration von 4-Nitrophenol gewählt wurde, desto geringer war die Geschwindigkeitskonstante. Dies

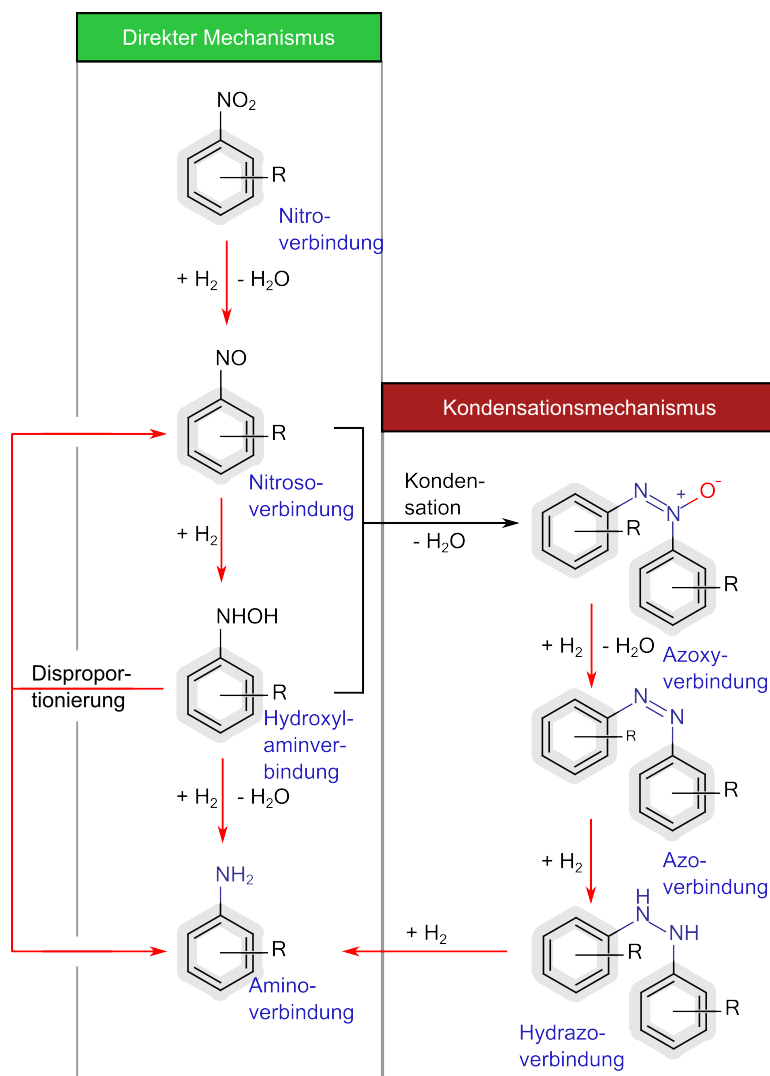


Abbildung 3.6: Reaktionsschema für die Darstellung von primären Aminen aus den korrespondierenden Nitroverbindungen.

3 Heterogene Katalyse

ist einerseits mit einem Konkurrenzverhalten bei der Adsorption von Natriumborhydrid und 4-Nitrophenol und andererseits mit der relativ zum Reaktanden verringerten aktiven Oberfläche des Katalysators zu erklären. Mit der Annahme eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus und der Annahme, dass die Reaktion unter den gewählten Bedingungen sich nach pseudo-erster-Ordnung verhält, lässt sich für den Geschwindigkeitszeitverlauf in Abhängigkeit von der Konzentration von 4-Nitrophenol $[Nip]$ Gleichung 3.13 formulieren.

$$-\frac{dc}{dt} = k_{app} \cdot [Nip] = \frac{k \cdot S \cdot K_{Nip} \cdot [Nip] \cdot K_{BH_4^-} \cdot [BH_4^-]}{\left(1 + K_{Nip} \cdot [Nip] + K_{BH_4^-} \cdot [BH_4^-]\right)^2} \quad (3.13)$$

Dabei ist k_{app} die gemessene Geschwindigkeitskonstante, k die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion an der Oberfläche und S die Größe der für die Katalyse zur Verfügung stehenden Oberfläche. K_{Nip} und $K_{BH_4^-}$ sind die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten und $[Nip]$ und $[BH_4^-]$ die Konzentration des freien 4-Nitrophenols bzw. des Natriumborhydrids in der Lösung. Diese Gleichung kann unter Berücksichtigung des hohen Überschusses an Natriumborhydrid vereinfacht werden. Da es sich bei der Oberfläche des Katalysators nicht um eine ideale Katalysatoroberfläche handelt, ist die Beschreibung mit einer Freundlich-Adsorptions-Isotherme besser geeignet als die mit einer Langmuir-Isotherme. Somit ändert sich die Gleichung 3.13 zu folgendem Ausdruck:

$$k_{app} \cdot [Nip] = \frac{k \cdot S \cdot (K_{Nip} \cdot [Nip])^n \cdot (K_{BH_4^-} \cdot [BH_4^-])^m}{\left(1 + (K_{Nip} \cdot [Nip])^n + (K_{BH_4^-} \cdot [BH_4^-])^m\right)^2} \quad (3.14)$$

n und m sind Freundlich-Exponenten und ein Maß für die Heterogenität des Systems.

$$k_{app} = \frac{k \cdot S \cdot K_{Nip}^n \cdot [Nip]^{n-1} \cdot (K_{BH_4^-} \cdot [BH_4^-])^m}{\left(1 + (K_{Nip} \cdot [Nip])^n + (K_{BH_4^-} \cdot [BH_4^-])^m\right)^2} \quad (3.15)$$

Für die Adsorption von 4-Nitrophenol wurde ein Freundlich-Exponenten von 0.6 experimentell bestimmt.^[80] In der Veröffentlichung wurde argumentiert, dass dies einer Oberflächenrekonstruktion zugeschrieben werden kann. Im Endeffekt sagt der Exponent lediglich aus, dass die Adsorptionsplätze unterschiedlich sind und dass eine weitere Substanz auf der Oberfläche adsorbiert ist und daher mit dem 4-Nitrophenol in Konkurrenz um die aktiven Oberflächenpositionen steht. Zur Aufklärung dieser Problematik trägt die vorliegende Arbeit einen Beitrag.

In einem von El-Sayed^[97] im Jahre 2011 veröffentlichten Beitrag wurde diese Modellreaktion von 4-Nitrophenol ebenfalls näher betrachtet. Hierbei lag das Augenmerk auf der Lage der Plasmonenbande in Anwesenheit der einzelnen Reaktionpartner. Bei der Zugabe von Natriumborhydrid ist eine hypsochrome Verschiebung der Plasmonenbande zu detektieren. Daraus kann abgeleitet werden, dass das umgebende

Medium nun eine niedrigere Dielektrizitätskonstante besitzt. Weiterhin interpretieren die Autoren, dass Borhydrid an der Oberfläche adsorbiert und zu elementarem Wasserstoff zersetzt wird. Die Induktionsperiode schrieben die Autoren der Diffusion der Reaktanden zur Oberfläche und dem Austausch der ursprünglichen Adsorbate zu, ganz im Gegensatz zu Ballauff et al. Die These wurde dadurch gestützt, dass die Induktionsperiode auch dann vorhanden war, wenn der Katalysator schon mit Borhydrid beladen war. Die Besetzung konnte mittels UV-Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Zusammenfassend ist bekannt, dass für die Reaktion von 4-Nitrophenol mit Metallkatalysatoren beide Spezies auf der Oberfläche adsorbiert sein müssen. Die Interpretation für die Induktionsperiode lässt sich auf zwei Modelle zurückführen: Entweder unterliegt die Oberfläche des Katalysators einem Rekonstruktionsprozess oder die Oberfläche ist am Anfang der Reaktion durch andere Adsorbate belegt, die im Laufe der Induktionsperiode ausgetauscht werden. Im weiteren Sinn kann dieses Phänomen auch als Oberflächenrekonstruktion verstanden werden.

Die Frage nach dem mechanistischen Ablauf einer Reaktion kann generell in zwei Teilaspekte gegliedert werden. Zum einen stellt sich die Frage, nach welchem Modell die Oberflächenreaktion abläuft. Dabei wird wie im Kapitel 3.2.1 beschrieben zwischen dem Langmuir-Hinshelwood- und dem Eley-Rideal-Mechanismus unterschieden. Der zweite unzureichend untersuchte Aspekt ist die Frage, ob die Reaktion über Intermediate bzw. Zwischenprodukte abläuft und wenn ja, welche dies sind. Bei Reaktionen, die nur einen Elementarschritt beinhalten wie die Übertragung von einem Elektron ist dieses Problem leichter zu lösen. Erfolgt bei der Reaktion jedoch eine Übertragung von mehreren Elektronen, wie es für die 6-Elektronenreduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminphenol der Fall ist, ist die Bildung von Zwischenstufen wahrscheinlich. Zu letzterem gibt es noch keine Aussagen in der Literatur. Wenn es Zwischenstufen gibt, bleibt die Frage, ob die Reaktion des Zwischenprodukts wiederum nach dem Langmuir-Hinshelwood-Modell oder dem Eley-Rideal-Mechanismus abläuft. In dieser Arbeit wird diese Wissenslücke gefüllt.

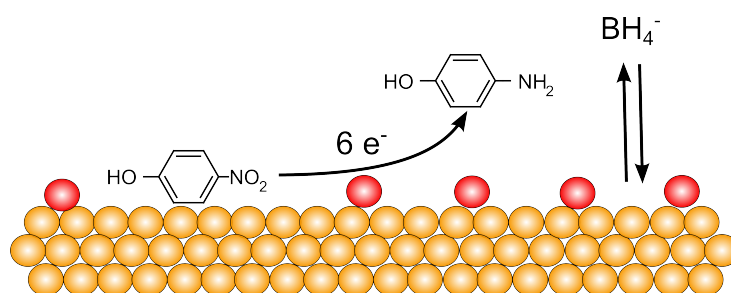


Abbildung 3.7: Mechanismusvorschlag der Arbeitsgruppe Ballauff.^[80] Die roten Kugeln repräsentieren die Wasserstoffspezies an der Katalysatoroberfläche. Diese stehen in einem Absorptions-Dissoziationsgleichgewicht mit gelöstem Natriumborhydrid.

Teil II

Experimentelle Vorgehensweise

Chemikalien

Tetrachloridogoldsäure-Trihydrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) [$> 99.9\%$ von Carl Roth], elementares Gold [$> 99.9999\%$ von Omicron], Palladium(II)-chlorid (PdCl_2) [$> 99.9\%$ von Sigma-Aldrich], Natriumcitrat-Trihydrat ($\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) [99% von Carl Roth], Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) [97% von Fluka], Natriumborhydrid (NaBH_4) [$> 95\%$ von Merck bzw. Carl Roth], 4-Nitrophenol [99.9% von Merck], Nitrobenzol [98% von Sigma Aldrich], 2-Nitronaphthalen [98% von Sigma Aldrich], 9-Nitroanthracen [97% von Sigma Aldrich], 1-Nitropyren [95% von Sigma Aldrich], Nitrosobenzol [99% von Sigma Aldrich], *N*-Benzylhydroxylamin [99% von Sigma Aldrich], Kaliumhexacyanoferrat(III) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) [98% von Carl Roth], Adipinsäure [99% von Sigma Aldrich], Natriumdodecylsulfat [99% von Serva], Natriumethyldiamin [99% von Fluka], Oxalsäure [99% von Sigma Aldrich], Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) [99% von Merck], Tetraoctylammoniumhydrogensulfat (TOAHSO_4) [98% von Merck], Salzsäure (HCl) [37% von Carl Roth], Natriumhydroxid (NaOH) [98% von Carl Roth], Acetonitril [99.95% von Carl Roth].

Für alle Synthesen ist deionisiertes Wasser verwendet worden. Alle Glasgeräte und Magnetrührstäbchen wurden vor der Verwendung mit Königswasser gereinigt. Die Goldlösung wurde entweder durch Lösen des Tetrachloridogoldsäure-Trihydrat-Salzes oder durch Auflösen von Gold in Königswasser hergestellt.

Herstellung von Tetrachlorogoldsäure-Trihydrat aus elementarem Gold 1 g elementares Gold wurde mit 10 mL Königswasser (2 : 1 (v : v) $\text{HCl} : \text{HNO}_3$) in einem 500 mL-Maßkolben zur Reaktion gebracht. Die Reaktion erfolgte unter starker Bildung von nitrosen Gasen, mäßiger Erwärmung und langsamem Auflösen des Goldplättchens. Nach Abkühlen wurden 2 mL konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Anschließend wurde die Lösung in einem Wasserbad bei 80°C für 8 h erwärmt, wobei sich das Volumen auf ca. 10 % reduzierte. Nach dem Abkühlen wurden weitere 2 mL konzentrierter Salzsäure hinzugefügt. Die Erwärmungsprozedur wurde wiederholt. Zum Schluss wurde die Lösung mit Wasser auf 500 mL aufgefüllt. Die Konzentration der Lösung, welche colorimetrisch bestimmt wurde, betrug 10.15 mM.

Konzentration der Stammlösungen Die Konzentration der Goldlösung aus dem Goldsalz wurde auf 10 mM eingestellt.

Für die CTAB-Stammlösung wurde 3.645 g CTAB in 100 mL Wasser unter mäßigem Erwärmen gelöst. Die Konzentration betrug 0.1 M.

Die Konzentration der verwendeten H_2PdCl_6 -Lösung wurde auf 1 mM eingestellt.

4 Synthese von Nanopartikeln

4.1 Martin-Methode

Die Synthese von Goldnanopartikeln nach der Martinmethode erfolgt mittels eines modifizierten Ansatz von Martin et al.^[20] Die Verwendung von zusätzlicher Salzsäure und Natronlauge ist unerlässlich für die Synthese. Die äquimolare Mischung von NaBH_4 mit NaOH erhöht die Langzeitstabilität der Reduktionslösung und damit die Reproduzierbarkeit der Synthese. Die zusätzliche Salzsäure soll der pH-Wert-Änderung entgegenwirken.

Synthese von Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von 3.2 nm 500 μL einer 0.01 M HAuCl_4 -Lösung wurde in einem 50 mL Schnappdeckelgefäß vorgelegt. 5 μL 1 M HCl -Lösung wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde anschließend mit Wasser auf 9.7 g aufgefüllt und sehr stark gerührt, so dass eine schnelle Durchmischung gewährleistet werden konnte. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 300 μL einer 0.05 M NaBH_4 -Lösung einer 0.05 M NaOH -Lösung gestartet. Die Lösung färbte sich sofort hellbraun. Zur Verdrängung und Zersetzung der überschüssigen Reduktionsäquivalente wurde die Lösung für 100 s auf 100 °C erwärmt. Innerhalb eines Zeitraums von 10 min änderte sich die Farbe zu einem intensiven Weinrot.

Synthese von Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von 4.2 bis 5.2 nm In analoger Weise wurden größere Goldnanopartikel hergestellt. Das Volumen der NaBH_4 wurde auf 425 μL , 575 μL bzw. 650 μL einer 0.05 M erhöht. Die Gesamtmasse der Lösung wurde auf 10 g für jede Probe eingestellt. Zur Verdrängung und Zersetzung der überschüssigen Reduktionsäquivalente wurde die Lösung anschließend für 3 min auf 100 °C erwärmt. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung zu einem intensiven Violett bis Schwarz. Nach Abkühlung der Dispersion wechselte die Farbe zu einem kräftigen Rot.

4.2 Keim-Wachstumsmethode

Die Synthese von Goldnanopartikeln mit der Keim-Wachstumsmethode eignet sich besonders dafür, Nanopartikel schnell zum einen in unterschiedlichen Größen und zum anderen mit einer engen Größenverteilung zu synthetisieren. Es wurden zwei Ansätze gewählt: Zum einen die konventionelle Synthese von CTAB-stabilisierten Goldnanopartikeln und zum anderen der relativ neue Ansatz mit Natriumcitrat als Stabilisator für einen Keim-Wachstumsmethode.

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Volumina der Lösungen von NaBH_4 , HAuCl_4 , HCl und der Menge an Wasser für die Goldnanopartikelsynthese nach der Martinmethode

Durchmesser	NaBH_4	HCl	HAuCl_4	Wasser
3.2 nm	300 μL	5 μL	500 μL	9.2 g
4.2 nm	425 μL	5 μL	500 μL	9.1 g
4.8 nm	575 μL	5 μL	500 μL	8.9 g
5.2 nm	650 μL	5 μL	500 μL	8.8 g

4.2.1 CTAB-Stabilisierung

Die Synthese von Goldnanopartikeln mit CTAB-Stabilisierung erfolgte nach einem modifizierten Ansatz von Jana und Murphy.^[17]

Synthese der Goldnanopartikelkeime

Es wurden 10 mL einer 0.25 mM HAuCl_4 -Lösung bei Raumtemperatur vorgelegt. Anschließend wurden 10 mL einer 0.25 mM Natriumcitratlösung hinzugegeben. Unter starkem Rühren wurden 0.3 mL einer 0.1 M NaBH_4 -Lösung innerhalb von 1 min hinzuge tropft. Die Orangefärbung der Lösung weist auf die Bildung von kolloidalen Goldpartikeln hin. Die Goldnanopartikellösung wurde von 2 bis 6 h weiter verwendet.

Herstellung der Wachstumslösung

Zu 3 g CTAB wurden 97 g einer 0.25 mM HAuCl_4 -Lösung hinzugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf 40 °C erwärmt. Es wurde eine klare bernsteinfarbende Lösung erhalten. Die sich nach einiger Zeit bildenden CTAB-Kristalle wurden durch vorsichtiges erwärmen auf 40 °C vor jedem Einsatz aufgelöst.

Synthese der Goldnanopartikel Set A

Es wurden 7.5 mL der Wachstumslösung bei Raumtemperatur vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren 0.05 mL einer 0.1 M Ascorbinsäure-Lösung hinzugegeben. Die vormals bernsteinfarbende Lösung entfärbte sich. Zu der klaren Lösungen wurden 5.0 mL der Goldnanopartikelkeimlösung unter mäßigem Rühren hinzugegeben.

Synthese der Goldnanopartikel Set B

Es wurden 9.0 mL der Wachstumslösung bei Raumtemperatur vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren 0.05 mL einer 0.1 M Ascorbinsäure-Lösung hinzugegeben. Die vormals bernsteinfarbende Lösung entfärbte sich. Zu der klaren Lösungen wurden 2.0 mL der Goldnanopartikelkeimlösung unter mäßigem Rühren hinzugegeben.

Synthese der Goldnanopartikel Set C

Es wurden 9.0 mL der Wachstumslösung bei Raumtemperatur vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren 0.05 mL einer 0.1 M Ascorbinsäure-Lösung hinzugegeben. Die vormals bernsteinfarbende Lösung entfärbte sich. Zu der klaren Lösungen wurden 1.0 mL von der Lösung des Set B unter mäßigem Rühren hinzugegeben.

Synthese der Goldnanopartikel Set D

Es wurden 9.0 mL der Wachstumslösung bei Raumtemperatur vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren 0.05 mL einer 0.1 M Ascorbinsäure-Lösung hinzugegeben. Die vormals bernsteinfarbende Lösung entfärbte sich. Zu der klaren Lösungen wurden 1.0 mL von der Lösung des Set C unter mäßigem Rühren hinzugegeben. Alle Nanopartikellösungen sind bei Raumtemperatur mindestens 6 Monate stabil. Mit der Zeit kristallisiert CTAB aus. Dieses kann durch Erwärmen auf 40 °C wieder in Lösung gebracht werden.

4.2.2 Natriumcitrat-Stabilisierung

Die Darstellung erfolgt nach einer Synthesevorschrift von Bastus et al.^[19]

Synthese der Goldnanopartikelkeime der 0. Generation

Es wurden 97 mg Natriumcitrat in einem Dreihalskolben vorgelegt. Anschließend wurden 150 mL Wasser hinzugegeben und die Lösung unter mäßigem Rühren und Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Dann wurden 2.46 mL einer 10.15 mM HAuCl_4 -Lösung hinzugegeben. Die Lösung wurde nach 30 min auf 85 °C abgekühlt. Die Bildung von Goldnanopartikeln zeigte sich durch die intensive Rotfärbung der Reaktionslösung. Diese trat nach 5 bis 10 min auf. Die Lösung wurde daraufhin als Goldkeimlösung für die Wachstumsstufen eingesetzt.

Wachstumsprotokoll für Goldnanopartikel der 1. bis 10. Generation

Zu der auf 85 °C temperierten Goldnanopartikelkeimlösung wurden 2.46 mL einer 10.15 mM HAuCl_4 -Lösung gegeben. Die Lösung wurde für 30 min bei 85 °C gerührt. Man erhält Goldnanopartikel der 1. Generation. Diese Prozedur wurde anschließend ein weiteres Mal wiederholt, um Goldnanopartikel der 2. Generation zu erhalten. Dann wurden 55 mL von der Lösung entnommen und separiert. Es wurden 2 mL einer 60 mM Natriumcitratlösung sowie 53 mL Wasser hinzugegeben. Die erhaltene Lösung wurde 30 min auf 85 °C temperiert. Die 3. Generation wird erhalten, indem zu der Lösung der 2. Generation 2.46 mL einer 10.15 mM HAuCl_4 -Lösung gegeben wurden und diese wiederum 30 min bei 85 °C gerührt wurde. In einem analogen Schema können Goldnanopartikel der 4. bis 10. Generation erhalten werden (vgl. Schema XY). Dazu wurden erneut 55 mL der 4. Generation separiert und der Rest der Reaktionsmischung verdünnt für die Darstellung der 5. Generation eingesetzt. Mit zunehmender

den Generationsfortschritt streuen die Goldnanopartikel immer stärker, was zu einer orangefarbenen trüben Lösung führt.

4.3 Darstellung der Gold-Palladium-Nanopartikel

4.3.1 Goldpartikelkeime

Die Darstellung der Goldnanopartikelkeime erfolgte nach einem modifizierten Ansatz von Jana und Murphy.^[17,41] 700 μL einer eisgekühlten 0.1 M NaBH_4 -Lösung in einer 0.1 M NaOH -Lösung wurden unter kräftigem Rühren zu 34.3 mL einer wässrigen Lösung aus HAuCl_4 und Na_3Cit gegeben, deren Konzentration bezüglich Gold und Natriumcitrat jeweils 0.2 mM betrug. Die Lösung färbte sich zunächst hellbraun, welches zu einem intensiven Weinrot veränderte. Die Partikel wurden im Folgenden als Keime für das Wachstum größerer Nanopartikel und für die Modifikation mit Palladium genutzt.

4.3.2 Keim-Wachstum der Goldnanopartikel

Für das Wachstum der Goldnanopartikel wurde Ascorbinsäure als schwächeres Reduktionsmittel verwendet. Die Konzentration von Na_3Cit lag bei allen Synthesen bei 0.1 mM und die der Ascorbinsäure 0.2 mM. Zu 5 mL der Goldkeimlösung wurde 4.9 mL eines Gemischs aus Na_3Cit und Goldprecursor gegeben. Die Reaktion wurde anschließend unter mäßigem Rühren durch die Zugabe von 0.1 mL 0.2 mM Ascorbinsäurelösung gestartet. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 10 min gerührt. Der Zusatz von HAuCl_4 variierte zwischen 15 bis 90 % bezogen auf die ursprüngliche Stoffmenge der Goldnanopartikelkeime.

4.3.3 Darstellung der Palladium-Schale

In ähnlicher Weise zum Wachstum der Goldnanopartikel erfolgte das Wachstum der Palladiumschale. Die Konzentration der verwendeten H_2PdCl_6 Lösung betrug 1 mM. Zu 5 mL der Goldkeimlösung wurde 4.9 mL eines Gemischs aus Na_3Cit und Goldprecursor gegeben. Die Reaktion wurde anschließend unter mäßigem Rühren durch die Zugabe von 0.1 mL 0.2 mM Ascorbinsäurelösung gestartet. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 10 min gerührt. Bei diesem Ansatz wurde der prozentuale Anteil von Palladium in Relation zu dem der Goldkerne zwischen 6 und 56 % bezogen auf die Stoffmenge der eingesetzten Goldkeimlösung variiert.

Ausgehend von der Größe der Goldnanopartikelkeime können so alle Größen und Schichtdicken der entstandenen Gold- (Gleichung 4.1) bzw. Gold-Palladium-Nanopartikel (Gleichung 4.2) abgeschätzt werden.

$$\frac{[\text{Au(III)}]}{[\text{Au}_{\text{seeds}}(0)]} = \left(\frac{r_{\text{Au-Schale}}}{r_{\text{Kern}}} \right)^3 - 1 \quad (4.1)$$

$$\frac{[Pd(II)]}{[Au_{gesamt}(0)]} = \left(\frac{r_{Pd-Schale}}{r_{Au-Kern}} \right)^3 - 1 \quad (4.2)$$

Tabelle 4.2: Übersicht über die in der Wachstumsphase verwendeten relativen Gold- und Palladiumstoffmengen bezogen auf die Goldstoffmenge der Keime sowie der daraus resultierenden Partikelgrößen.

		relativer Pd-Anteil						
		0 %	6 %	13 %	20 %	26 %	39 %	52 %
relativer zusätzlicher Au-Anteil	0 %	3.5 nm	3.6 nm	3.7 nm	3.7 nm	3.8 nm	3.9 nm	4.0 nm
	15 %	3.7 nm	3.8 nm	3.8 nm	3.9 nm	4.0 nm	4.1 nm	4.2 nm
	45 %	3.9 nm	4.0 nm	4.1 nm	4.2 nm	4.3 nm	4.4 nm	4.5 nm
	90 %	4.3 nm	4.4 nm	4.5 nm	4.6 nm	4.7 nm	4.8 nm	5.0 nm

4.4 Goldnanostäbchen

Die Darstellung der Goldnanorods erfolgte nach dem Ansatz von Pérez-Juste.^[98] Dabei werden die Stäbchen in Analogie zu der Keim-Wachstumssynthese von sphärischen Nanopartikeln hergestellt und mit CTAB stabilisiert. Dies ermöglicht die Vergleichbarkeit der beiden Partikelformen. Die praktische Durchführung der Synthesen erfolgte im Rahmen des Forschungspraktikums von Franziska Fischer.^[99]

4.4.1 Darstellung der Goldnanopartikelkeime

Goldnanopartikelkeime mit einem Durchmesser von 3.5 nm Zu 50 mL einer wässrigen 0.25 mM HAuCl_4 -Lösung wurden 50 mL einer wässrigen 0.5 mM Natriumcitrat-Lösung gegeben und diese anschließend unter starkem Rühren mit 1.5 mL 0.01 M eisgekühlter NaBH_4 -Lösung gemischt. Es trat eine hellbraune Färbung der Dispersion ein. Die Lösung wurde weitere 30 Sekunden stark gerührt, bevor die Reaktionsmischung bei 40 °C bis 45 °C für weitere 15 min schwach gerührt wurde. Für die Folgereaktion wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Goldnanopartikelkeime mit einem Durchmesser von 5.5 nm Zu 5 mL einer auf 29 °C temperierten 0.125 mM HAuCl_4 -Lösung in 0.04 M wässriger CTAB-Lösung wurden 12.5 μL einer 0.1 M wässrigen Ascorbinsäurelösung gegeben. Die ursprünglich gelbe Mischung entfärbte sich sofort. Unter mäßigem Rühren wurden 1.67 mL Lösung der 3.5 nm großen Goldkeime hinzugegeben. Innerhalb von 15 min färbte sich die Lösung karmesinrot.

Tabelle 4.3: Übersicht über die verwendeten Volumina an Goldkeimlösung und der laut Literatur erwarteten Plasmonenresonanz.^[98]

	Volumen	Plasmonenresonanz (3.5 nm)	Plasmonenresonanz (5.5 nm)
a	10 µl	1000 nm	1025 nm
b	15 µl	950 nm	950 nm
c	20 µl	890 nm	875 nm
d	30 µl	800 nm	800 nm
e	40 µl	750 nm	725 nm
f	60 µl	720 nm	
g	80 µl	675 nm	
h	100 µl	650 nm	

Goldnanopartikelkeime mit einem Durchmesser von 7.0 nm Zu 5 mL einer auf 29 °C temperierten 0.125 mM H_{Au}Cl₄-Lösung in 0.04 M wässriger CTAB-Lösung wurden 12.5 µL einer 0.1 M wässrigen Ascorbinsäurelösung gegeben. Die ursprünglich gelbe Mischung entfärbte sich sofort. Unter mäßigem Rühren sind 0.625 mL Lösung der 3.5 nm großen Goldkeime hinzugegeben worden. Innerhalb von 15 min färbte sich die Lösung bordeauxrot.

4.4.2 Wachstum der Goldnanostäbchen

Für das Wachstum der Goldnanostäbchen wurde eine Lösung 12.5 µM H_{Au}Cl₄-Lösung in 8 mM wässriger CTAB-Lösung auf 20 °C temperiert. Anschließend wurde durch Zugabe von 25 µl einer 0.1 M Ascorbinsäurelösung eine Gold(I)salzlösung hergestellt. Zu dieser Mischung wurden verschiedene Volumina von 10 µl bis 100 µl der jeweiligen Goldkeimlösung hinzugegeben, um das Aspektverhältnis der Goldnanostäbchen zu variieren. In Tabelle 4.3 sind die jeweiligen Volumina angegeben.

Für alle Synthesen gilt, dass dort stark auf die Einhaltung der Temperatur geachtet werden muss, da ansonsten nicht die gewünschten Resultate erzielt werden. Bereits das Arbeiten bei Raumtemperatur führt zur selektiven Bildung von sphärischen Goldnanopartikeln anstatt zu der von Goldnanostäbchen.

5 Ligandenaustausch

Der Ligandenaustausch an der Oberfläche von Goldnanopartikeln ist relativ schwierig. Generell ist dabei die Unterscheidung nach der Stabilisierung der Goldnanopartikel zwischen elektrostatischer, sterischer und elektrosterischer Stabilisierung zu treffen. Weiterhin ist zu beachten, dass der Austausch der Liganden nur von schwach koordinierenden durch stark koordinieren bzw. kovalent gebundenen Liganden erfolgen kann. Somit ist lediglich ein Austausch von Polyborsäuren durch Natriumcitrat, von Polyborsäuren durch CTAB, von Polyborsäuren durch Thiole, von Natriumcitrat durch CTAB und von Natriumcitrat durch Thiole möglich.

5.1 Ligandenaustausch bei schwach stabilisierten Goldnanopartikeln

Für den Ligandenaustausch bei elektrostatisch stabilisierten Goldnanopartikeln wurden Goldnanopartikel aus der Synthese nach Martin verwendet. Im Folgenden ist eine typische Experimentalbeschreibung bei dem der Zusatz von Natriumcitrat und CTAB variiert wurde.

Austausch der Ligandenhülle durch Natriumcitrat Zu 10 mL einer Goldnanopartikellösung, welche mit der Martinmethode hergestellt wurde, wurden unter starkem Rühren unterschiedliche Mengen einer 0.1 M Na_3Cit -Lösung gegeben. Das Volumen wurde in einem Bereich von 20 μL bis 100 μL variiert. Dabei trat bei einem geringen Zusatz kaum sichtbare optische Veränderungen ein, während ab Volumina von 50 μL eine deutlich Farbveränderung zu beobachten war, bis zur Schwarzfärbung reichte. Die Nanopartikel wurden anschließend 5 d bei Raumtemperatur gelagert. Dabei änderte sich ihre Farbe zu einem kräftigen Rot. Bei einigen Proben konnte eine Aggregation festgestellt werden.

Austausch der Ligandenhülle durch CTAB Zu 10 mL einer Goldnanopartikellösung, welche mit der Martinmethode hergestellt wurde, wurden unter starkem Rühren unterschiedliche Mengen einer 0.1 M CTAB-Lösung gegeben. Die Menge wurde in einem Bereich von 100 μL bis 1000 μL variiert. Dabei trat bereits bei einem geringen Zusatz eine deutliche Farbänderung in Richtung Schwarz-Violett hin. Die Nanopartikel wurden anschließend 5 d bei Raumtemperatur gelagert. Dabei änderte sich ihre Farbe zu einem kräftigen Rot. Bei einigen Proben konnte eine Aggregation festgestellt werden.

Die Partikel wurden anschließend auf ihre katalytischen Aktivität hinsichtlich der Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol untersucht.

5.2 Ligandenaustausch bei Natriumcitrat-stabilisierten Goldnanopartikeln

Der Austausch der Stabilisierung von Citrationen konnte durch CTAB erzielt werden, da CTAB ein stärkeres Stabilisierungsreagenz als Na_3Cit ist.

Zu 5 mL einer Goldlösung, welche mit der Natriumcitratmethode hergestellt wurde, wurden verschiedene Mengen einer 0.1 M CTAB-Lösung gegeben. Der Zusatz von Ctab wurde in einem Bereich von 2 μl bis 1000 μl variiert. Weiterhin wurde eine 1 mM CTAB-Lösung verwendet, deren Menge in einem Bereich von 2 μL bis 500 μL variiert wurde. Während geringe Mengen CTAB keinen unmittelbaren Einfluss auf die Farbe und damit der Stabilität der Nanopartikel hatten, führten mittlere Mengen von CTAB vorwiegend zur Aggregation der Goldnanopartikel. Größere Mengen CTAB ermöglichten hingegen wiederum die Bildung von stabilen kolloidalen Lösungen. Die Verwendung von 100 μL einer 0.1 M CTAB-Lösung stellte sich als guter Kompromiss zwischen Stabilität der Lösung und Kristallisation des CTAB innerhalb eines Tages heraus.

5.3 Ligandenaustausch während der Katalyse

Es stellte sich heraus, dass ein Ligandenaustausch auch während der Katalyse erfolgen kann. Hierzu wurden zu der Testreduktion bei 100 μL Goldnanopartikel, welche mit der Natriumcitratmethode hergestellt wurde, zusätzlich 100 μL einer 0.1 M des jeweiligen Liganden gegeben. Es wurde die gängigen Stabilisatoren CTAB, Cetylpyridiniumchlorid, Natriumdodecylsulfat, Tetrabutylammoniumbromid, Adipinsäure und Oxalsäure verwendet.

6 UV-Vis-spektroskopische-Untersuchungen der Katalysereaktion

Die Untersuchungen der Katalysereaktion erfolgte in UV-Vis-Experimenten. Alle Reaktionslösungen wurden mittels eines Magnetrührers vor und während der Katalysereaktion gut durchmischt. Für alle untersuchten Substrate wurde ein Blindversuch durchgeführt, bei dem die Reaktionsmischung analog hergestellt, aber auf den Katalysator verzichtet wurde. Auch nach Wochen zeigte sich bei keinem Reaktionsansatz ein nennenswerter Umsatz.

6.1 Katalyse mit 4-Nitrophenol

In einer PMMA-Küvette wurden 2 mL einer wässrigen 0.1 mM 4-Nitrophenollösung vorgelegt. Als nächstes wurde unter mäßigem Rühren 1 mL einer frisch zubereiteten, eisgekühlten, 0.1 M NaBH_4 -Lösung hinzugegeben. Die Lösung färbte sich gelb-grün und es trat eine schwache Gasbildung ein, die jedoch schnell abebbte. Zum Start der Reaktion wurde der Goldkatalysator hinzugegeben. Im Falle keiner anderen Angabe wurde standardmäßig 100 μL einer 0.25 mM Goldnanopartikellösung verwendet. Dabei bezieht sich die Konzentration auf die eingesetzte Menge des Goldprecursors. Je nach Aktivität des Katalysators entfärbte sich die Lösung dabei mehr oder minder schnell. Die schnellste Reaktion war nach 2 s und die langsamste nach 30 min beendet. Der Verlauf des Reaktionsfortschritts wurde durch Beobachtung der Absorptionsbande bei 400 nm verfolgt. Diese kann der Absorption von 4-Nitrophenolat zugeschrieben werden, welche sich unter den herrschenden basischen Bedingungen bildet. Im Verlauf der Reaktion entstand zunächst bei 310 nm und später bei 307 nm eine Absorptionsbande. Letztere kann dem Produkt 4-Aminophenolat zugeschrieben werden.

6.2 Katalyse mit Nitrobenzol

Auf Grund der schlechten Löslichkeit von 1-Nitropyren in Wasser wurden die Experimente mit Nitrobenzol sowohl in Wasser und als auch in Acetonitril durchgeführt worden. Dies ermöglicht einerseits den Vergleich der Ergebnisse mit 4-Nitrophenolat im wässrigen Medium und andererseits den Vergleich mit 1-Nitropyren in Acetonitril.

Wasser als Lösungsmittel In einer PMMA-Küvette wurden 2 mL einer wässrigen 0.1 mM Nitrobenzollösung vorgelegt. Als nächstes wurde unter mäßigem Rühren 1 mL einer frisch zubereiteten, eisgekühlten, 0.1 M NaBH₄-Lösung hinzugegeben. Die Lösung blieb farblos und es trat eine leichte Gasbildung ein, die jedoch schnell abebbte. Zum Start der Reaktion wurden 100 µL einer 0.25 mM Goldnanopartikellösung als Katalysator verwendet. Der Verlauf des Reaktionsfortschritts wurde durch Beobachtung der Absorptionsbande bei 265 nm beobachtet. Diese kann der Absorption von Nitrobenzol zugeschrieben werden. Die schnellste Reaktion war nach 30 s und die langsamste nach 10 min beendet. Im Verlauf der Reaktion entstand zunächst bei 277 nm und später bei 230 nm eine Absorptionsbande. Letztere kann dem Produkt Anilin zugeschrieben werden. Erstere entstand sehr schnell nach Zugabe des Katalysators und kann mit der Absorption von *N*-Phenylhydroxylamin korreliert werden.

Acetonitril als Lösungsmittel In einer Quarzglas-Küvette wurden 200 µL einer 1 mM Nitrobenzollösung in Acetonitril vorgelegt. Als nächstes wurde unter mäßigem Rühren zunächst 1.8 mL Acetonitril und anschließend 1 mL einer frisch zubereiteten, eisgekühlten, 0.1 M NaBH₄-Lösung hinzugegeben. Die Lösung blieb farblos und es trat eine leichte Gasbildung ein, die jedoch schnell abebbte. Zum Start der Reaktion wurden 100 µL einer 0.25 mM Goldnanopartikellösung als Katalysator hinzugegeben. Der Verlauf des Reaktionsfortschritts wurde durch Beobachtung der Absorptionsbande bei 266 nm beobachtet. Diese kann der Absorption von Nitrobenzol zugeschrieben werden. Die schnellste Reaktion war nach 30 s und die langsamste nach 10 min beendet. Im Verlauf der Reaktion entstand zunächst bei 278 nm und später bei 231 nm eine Absorptionsbande. Letztere kann dem Produkt Anilin zugeschrieben werden. Erstere entstand sehr schnell nach Zugabe des Katalysators und kann mit der Absorption von *N*-Phenylhydroxylamin korreliert werden.

6.3 Katalyse mit 1-Nitropyren

In einer Quarzglas-Küvette wurden 200 µL einer 1 mM 1-Nitropyrenlösung in Acetonitril vorgelegt. Als nächstes wurden unter mäßigem Rühren zunächst 1.8 mL Acetonitril und anschließend 1 mL einer frisch zubereiteten, eisgekühlten, 0.1 M NaBH₄-Lösung hinzugegeben. Die Lösung blieb farblos und es trat eine leichte Gasbildung ein, die jedoch schnell abebbte. Zum Start der Reaktion wurden 100 µL einer 0.25 mM Goldnanopartikel-Lösung als Katalysator verwendet. Der Verlauf des Reaktionsfortschritts wurde durch Beobachtung der Absorptionsbande mit den Maxima bei 375 nm, 320 nm und 275 nm beobachtet. Diese kann der Absorption von 1-Nitropyren zugeschrieben werden. Ersteres Absorptionsmaximum eignet sich am besten für die Beobachtung, da hier die Änderung der Intensität am stärksten ist. Die schnellste Reaktion war nach 30 s und die langsamste nach 10 min beendet. Im Verlauf der Reaktion entstand zunächst eine Absorptionsbande bei 278 nm und später bei 350 nm, die zwei Schultern bei 325 nm und 275 nm aufweist. Letztere kann dem Produkt 1-Aminopyren zugeschrieben werden. Die Absorptionsbande bei 278 nm entstand sehr schnell nach

Zugabe des Katalysators und kann der Absorption von *N*-Aminohydroxypyren korreliert werden.

6.4 Katalyse mit Kaliumhexacyanoferrat(III)

In einer PMMA-Küvette wurden 200 μL einer 1 mM Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung vorgelegt. Als nächstes wurden unter mäßigem Rühren zunächst 1.8 mL Wasser und anschließend 1 mL einer frisch zubereiteten, eisgekühlten, 0.1 M NaBH_4 -Lösung hinzugegeben. Die Lösung färbte sich gelb-grün und es trat eine leichte Gasbildung ein, die jedoch schnell abebbte. Zum Start der Reaktion wurde der Goldkatalysator hinzugegeben. Im Falle keiner anderen Angabe wurde standardmäßig 100 μL einer 0.25 mM Goldnanopartikel-Lösung verwendet. Je nach Aktivität des Katalysators entfärbte sich die Lösung dabei mehr oder minder schnell. Die schnellste Reaktion war nach 2 s und die langsamste nach 30 min beendet. Der Verlauf des Reaktionsfortschritts wurde durch Beobachtung der Absorptionsbande bei 400 nm beobachtet, welche von Hexacyanoferrat(III)-Ionen hervorgerufen wird.

7 Untersuchungsmethoden

7.1 TEM

Die transmissionsmikroskopischen Aufnahmen wurden zum einen mit einem TEM/STEM JEOL JEM2200FS (JEOL GmbH Eching b. München, BRD) mit einer 200 kV Fel-demissionsquelle am Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin aufgenommen und zum anderen mit einem TEM Phillips CM200 LaB₆ (Phillips GmbH Eindhoven, Netherlands) mit einer 200 kV LaB₆-Kathode am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft oder am Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie aufgenommen.

Die gemessenen Daten wurden mit der freien Software ImageJ ausgewertet.^[100]

Die Proben wurden durch Auftragen von 5 μL der zu untersuchenden Goldnanopartikellösung auf ein mit Kohlelochfilm bedampftes Kupfer-TEM-Netz und anschließend dem Trocknen an der Atmosphäre hergestellt.

7.2 AFM

Die Oberflächenmorphologien der Glassubstrate sowie der mit Goldnanopartikeln funktionalisierten Glassubstrate wurden mit dem AFM Mobil S Nanosurf (Nanosurf AG Liestal, Schweiz) untersucht. Dabei wurden die Cantilever PPP-NCLR-50 (21 N m^{-1} bis 98 N m^{-1}) bzw. PPP-CONTR-50 (0.02 N m^{-1} bis 0.77 N m^{-1}) der Firma Nanosensors (NanoWorld AG Neuchatel, Schweiz) benutzt.

Die Auswertung der AFM-Rohdaten erfolgte mit der Nanosurf Image Processing Software (Version 2.2.0.10) und Gwyddion (Version 2.30).^[101]

Die Proben wurden durch Auftragen von 5 μL der zu untersuchenden Goldnanopartikellösung auf Glas bzw. auf einer frisch gecleaveden Mica-Oberfläche und anschließend dem Trocknen bei 0.1 mbar für 10 min hergestellt.

7.3 UV-Vis-Spektroskopie

Die Messung von Absorptionsspektren wurde mit dem Spektrometer HR2000 (Ocean Optics; Sony ILX511 CCD-Detektor, Auflösung (FWHM): 0.065 nm; asymmetrisch gekreuzte Czerny-Turner-Konfiguration)(Ocean Optics Inc., USA) bei Raumtemperatur und an Luft durchgeführt. Eine Deuterium-Wolfram-Lampe (Stellar Net Inc. USA) wurde als Lichtquelle verwendet. Das eingestrahlte Licht wurde mittels einer 400 μm Glasfaser P400-2-SR (Ocean Optics) von der Lichtquelle zum Probenhalter geleitet und mit der Linse 74-UV-HT (Ocean Optics) auf die Probe fokussiert.

Das transmittierte Licht wurde mit einer baugleichen Linse gesammelt und über die 600 μm Glasfaser QP600-025-SR zum Spektrometer geleitet. Die Spektren wurden in einem Intervall von 3 ms aufgenommen, wobei anschließend mindestens zehn Spektren, bei der Aufnahme im Bereich von 220 nm bis 300 nm bis zu 200 Spektren gemittelt wurde.

Die Datenverarbeitung der Extinktionsspektren erfolgte mit den Programmen SpectraSuite (Ocean Optics) und OOIBase32 (Ocean Optics), die grafische Auswertung mit OriginPro 8.0 und Qtiplot sowie mit einem in Python selbstgeschriebenen Programm.

7.4 SAXS

Die SAXS-Messungen (Small Angle X-ray Scattering) erfolgte mit dem Gerät SAXSess (Anton Paar, Graz, Österreich) an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. Das System ist mit einer konventionellen Röntgenquelle (PANalytical, Kassel, Germany) verbunden, die mit einer geschlossenen Röntgenröhre (Kupferanode als Target, Cu-K α -Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge von 0.154 nm) ausgestattet und bei 40 kV und 50 mA arbeitet. Die gestreute Röntgenintensität wurde mit einem CCD-Detektionssystem (Roper Scientific, Ottobrunn, Germany) gemessen und mit der SAXSQuant-Software (Version 2.0) verarbeitet. Die Streukurven wurden in einer Sequenz von 20 einzelnen Kurven à 10 s aufgenommen und vor der weiteren Bearbeitung gemittelt.

Die Kurvenanpassung erfolgte mit der SANS Analysis 3^[102] welche in der Software Suite von IGOR^[103] implementiert war.

Teil III

Ergebnisse und Diskussion

8 Einfluss der Größe von Goldnanopartikeln auf die Katalyse

In der Einführung wurde die Wichtigkeit der Größe der Nanopartikel auf die Aktivität in einer katalysierten Reaktion betont. Kleinere Nanopartikel mit vielen Ecken, Kanten und Stufen und damit vielen Atomen mit geringer Koordinationszahl sind in der Regel aktivere Katalysatoren als größere Nanopartikel.^[43] Für einige Reaktionen, wie die Oxidation von Kohlenmonoxid an Goldkatalysatoren wurde das Maximum der Aktivität bei einer Größe von 3 bis 4 nm beobachtet.^[104] Der Einfluss der Größe von Goldnanopartikeln auf die katalysierte Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol wurde in der Literatur bisher noch nicht betrachtet. Im folgenden Kapitel wird zunächst die Synthese von größenselektierten Goldnanopartikeln mit der Keim-Wachstumsmethode und deren Charakterisierung beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse der katalytischen Modellreaktion mit unterschiedlich großen Goldnanopartikeln dargelegt und diskutiert.

8.1 Synthese

Mittels der Keim-Wachstumsmethode können Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 3 bis 200 nm mit geringer Polydispersität hergestellt werden.^[11,17] Besonders der Ansatz von Jana und Murphy^[17] erwies sich als geeignetes System, um Goldnanopartikel in einer Bandbreite von 4 bis 57 nm zu erhalten.

Es wurden insgesamt fünf unterschiedliche Goldnanopartikellösungen hergestellt: Goldnanopartikelkeime (Seeds), Goldnanopartikel mit einer Wachstumsschale und einem höheren Goldkeimanteil (Set A) bzw. einem niedrigeren Goldkeimanteil (Set B), Goldnanopartikel mit zwei Wachstumsschalen (Set C) und Goldnanopartikel mit drei Wachstumsschalen (Set D). Darüber hinaus ist ein weiterer Wachstumsschritt mit den Goldnanopartikeln aus Set D als Keime durchgeführt worden, dieser führte jedoch zu stark streuenden Goldnanopartikeln mit einer großen Polydispersität sowie geringer kolloidaler Stabilität und wurde verworfen. In Abbildung 8.1 ist die Schalenstruktur schematisch dargestellt. Die Goldnanopartikellösung aus Set A und B sind durch die Verwendung unterschiedlicher Volumina der Goldkeimlösung dargestellt worden. Geringere Volumina führen bei gleicher Stoffmengenkonzentration zu einer geringen Partikelkonzentration und somit zum Wachstum von dickeren Schalen um die Goldnanopartikelkeime bzw. zu größeren Goldnanopartikeln. Für die Synthese der Goldnanopartikel aus Set C und D wurden Goldnanopartikel aus Set B bzw. C als Goldkeimlösung der Wachstumsreaktion gewählt. Aus diesem Grund entsteht formal eine 2-Schalenstruktur für die Goldnanopartikel in Set C und eine 3-Schalenstruktur

für die Goldnanopartikel in Set D. Mit zunehmender Größe änderte sich die Farbe der Goldnanopartikellösungen. Während die Goldkeime rot bis braun waren, änderte sich die Farbe von rot (Set A) über weinrot (Set B) zu karmesinrot (Set C) zu bordeauxrot (Set D).

Neben der geringen Polydispersität und der einstellbaren Größe ist ein weiterer

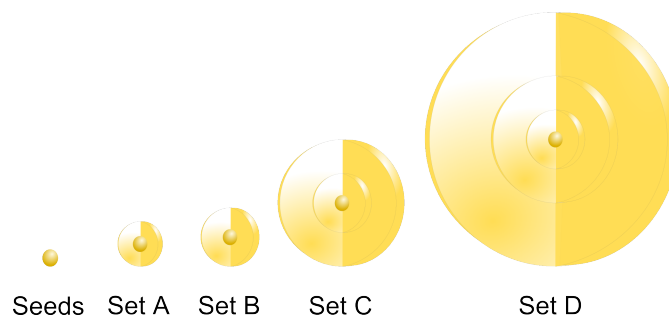


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Größe und des Kern-Schale-Aufbaus der Goldnanopartikel, die nach der Keim-Wachstumsmethode hergestellt wurden.

Vorteil der Keim-Wachstumsmethode, dass bei bekannter Ausgangsgröße der Goldnanopartikelkeime und unter der Annahme der vollständigen Umsetzung der Goldionen sowie der Annahme, dass sämtliches Gold an der Oberfläche der vorhandenen Goldkeime angelagert wird, die resultierende Größe der Goldnanopartikel berechnet werden kann. In Grenzen kann man davon sprechen, dass Goldnanopartikel in der gewünschten Partikelgröße hergestellt werden können. Die Gleichung zur Größenberechnung befindet sich im experimentellen Teil (Gleichung 2.25). In Tabelle 8.1 sind die berechneten Goldnanopartikeldurchmesser der verschiedenen Ansätze aufgelistet. Die Qualität der kolloidalen Lösung der Goldkeime hat einen entscheidenden Einfluss auf die Größe und die Polydispersität der damit hergestellten größeren Goldnanopartikel. Bei der Synthese sind die Angaben zur Konzentration und Stoffmenge sehr genau einzuhalten. Glücklicherweise kann eine ungeeignete Goldkeimlösung schnell durch ihre veränderte Farbe erkannt werden. Geeignete Goldkeimlösungen haben eine braunrote Farbe, während Goldkeimlösungen mit rot-violetter oder violetter Farbe sofort verworfen wurden. Meist liegt die Veränderung der Farbe in größeren Nanopartikeln, Aggregaten sowie in einer größeren Polydispersität begründet. Für die Synthese der Goldkeimlösung wurde im Vergleich zu der Literaturbeschreibung die Stoffmengenkonzentrationen der Tetrachloridogoldsäure und des Natriumcitrats um 50 % reduziert, was zu einer erheblichen Verbesserung der Reproduzierbarkeit führte. Zum Ausgleich wurde das Volumen der eingesetzten Goldkeime für die ersten beiden Wachstumsschritte (Set A und Set B) verdoppelt, um näherungsweise eine gleiche Goldkonzentration der Lösungen zu gewährleisten.

Tabelle 8.1: Übersicht über die verwendete Goldstoffmenge und die berechnete Größe der Goldnanopartikel in den verschiedenen Ansätzen.

Name	zusätzliche Goldstoffmenge	relative	berechnete Größe
Seeds	0 %		4.0 nm
Set A	300 %		10.3 nm
Set B	900 %		12.6 nm
Set C	1800 %		29.8 nm
Set D	2700 %		64.2 nm

8.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung der Goldnanopartikel nach der Keim-Wachstumsmethode erfolgte mittels UV-Vis-Spektroskopie, um die optischen Eigenschaften zu bestimmen und mittels AFM, TEM und SAXS, um die Größe und Größenverteilung der Goldnanopartikel zu ermitteln.

8.2.1 Optische Charakterisierung

In der Einleitung wurde auf die wichtigen optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel und deren physikalischer Natur eingegangen. Die Absorptionsspektren von Goldnanopartikeln sind in der Literatur hinreichend dokumentiert.^[7,17,105–107] Die Plasmonenbande der Goldnanopartikel verschiebt sich mit steigender Größe bathochrom. Aus ihrer Form, der Lage des Absorptionsmaximums und der Höhe der Extinktion lassen sich Parameter wie die Größe der Nanopartikel und deren Größenverteilung ablesen.

Gold(III)-chloridlösungen erscheinen gelb. Im UV-Vis-Spektrum sind zwei Banden bei 226 und 313 nm vorhanden und können den $5p_{\pi} \rightarrow 5d_{x^2-y^2}$ - und den $5p_{\sigma} \rightarrow 5d_{x^2-y^2}$ -Übergängen des quadratisch-planaren Tetrachloroaurat(III)-Komplexes zugeordnet werden. In Anwesenheit von CTAB verschiebt sich die Absorptionsbande bathochrom zu 294 und 450 nm. Beide Banden verschwinden bei der Zugabe von Ascorbinsäure, was die Bildung von Gold(I)-ionen impliziert, da der lineare Komplex des Dichloroaurat(I)-ions nicht im UV-Vis-Bereich absorbiert.

In Abbildung 8.2 sind die Absorptionsspektren der unterschiedlichen Goldnanopartikel und der Eduktlösung dargestellt. Die Absorption der Plasmonenbande ist im Verhältnis zur Literatur um 3 bis 7 nm rotverschoben. Gut zu erkennen ist, dass die Lage der Plasmonenabsorption mit zunehmender Partikelgröße bathochrom verschoben wird. Eine Änderung der Partikelgröße von 4 auf 56 nm führte allerdings lediglich zu einer Verschiebung um 10 nm. Dies liegt zum einen an der geringen Empfindlichkeit der Lage des Plasmonenspektrums auf die Größe der Nanopartikel und zum anderen an der Tatsache, dass die Stabilisierung von Natriumcitrat bei den Goldkeimen durch die Stabilisierung mit CTAB für die Nanopartikel der Set's A bis D

ausgetauscht wurde. Der Anteil von CTAB in Set A ist mit 50 % gering, während er für Set B auf 90 % und für Set C und D weiter ansteigt (99 % und 99.9 %). Die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante der Lösung durch die Anwesenheit von CTAB führt zu einer hypsochromen Verschiebung und wirkt dem Größeneffekt entgegen.

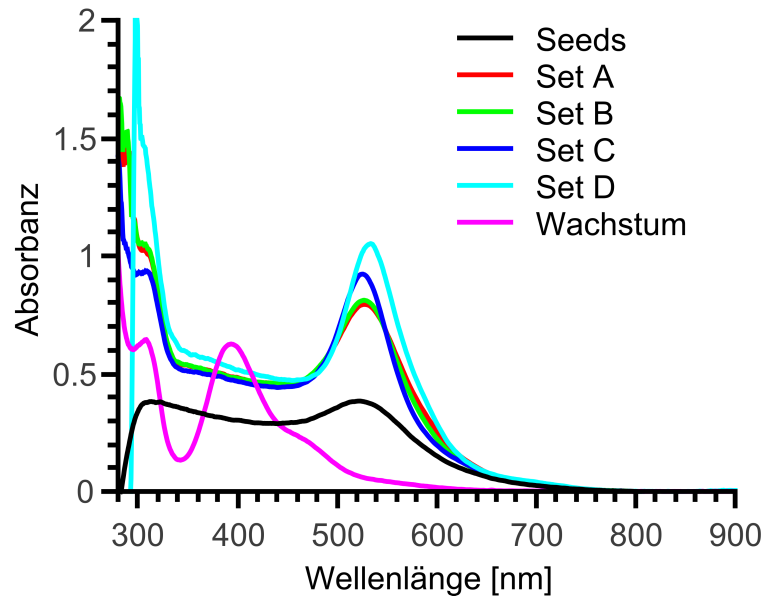


Abbildung 8.2: UV-Vis-Spektren der Goldnanopartikel in unterschiedlichen Größen.

8.2.2 Größenbestimmung

AFM

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) eignet sich gut, um Größen von Nanopartikeln und die Ausdehnung von Nanostäbchen zu bestimmen. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Präzision der Messung in z-Richtung um den Faktor zehn genauer ist als in der x-y-Ebene. Dies liegt in der Form der Spitze und im Messprinzip begründet. Generell können mittels AFM keine Strukturen aufgenommen werden, die kleiner als die Spitze des Cantilevers ist. Für atomar definierte Spitzen kann eine atomare Auflösung erreicht werden. Jedoch arbeitet das verwendete AFM mit Spitzen, deren Größe im Bereich von 10 bis 20 nm liegen. Damit können keine kleineren Strukturen als 10 nm charakterisiert werden. Außerdem können Angaben über den Durchmesser von Nanopartikeln nur unter der Annahme gemacht werden, dass die untersuchten Partikel kugelförmig sind, da nur die Höhe der Nanopartikel zu Auswertung herangezogen werden kann.

Die Goldnanopartikel wurden für die Präparation der Probe auf Glassubstrate aufgebracht, die in einem vorangegangenen Schritt mit 3-Mercaptopropyltriethoxysilan funktionalisiert wurden. Dies hat zur Folge, dass die Goldnanopartikel kovalent auf

dem Träger fixiert sind und von Verunreinigungen gereinigt werden können. Nachteilig wirkt sich jedoch die Funktionalisierung bei der genauen Bestimmung der Größe der Goldnanopartikel aus. Eine Separation zwischen Oberfläche, Funktionalisierung und Nanopartikel ist nur unter der Voraussetzung möglich, dass die Schichtdicke der Funktionalisierung bekannt ist. Trotz dieser Annahmen und Voraussetzungen liefert diese Methode sehr reproduzierbare Ergebnisse für die Größe von Goldnanopartikeln und kann als vergleichsweise schnelle und einfache Methode zur Charakterisierung herangezogen werden. Die Ergebnisse der AFM-Auswertung sind in Tabelle 8.2 auf Seite 77 zusammengefasst. Insgesamt waren die Nanopartikel auf den Glassubstraten sehr homogen verteilt und Aggregate waren kaum zu finden. Diese Ergebnisse sprechen für eine gute Stabilisierung in der kolloidalen Lösung. In Abbildung 8.3a wird eine beispielhafte Aufnahme präsentiert. Es ist gut zu erkennen, dass die Größe der Goldnanopartikel mit jedem Wachstumsschritt vergrößert. Die Werte für die Größe stimmen mit einigen Abweichungen gut mit den vorausberechneten überein. Die prozentuale Zunahme der Größe entspricht ebenso den berechneten Werten.

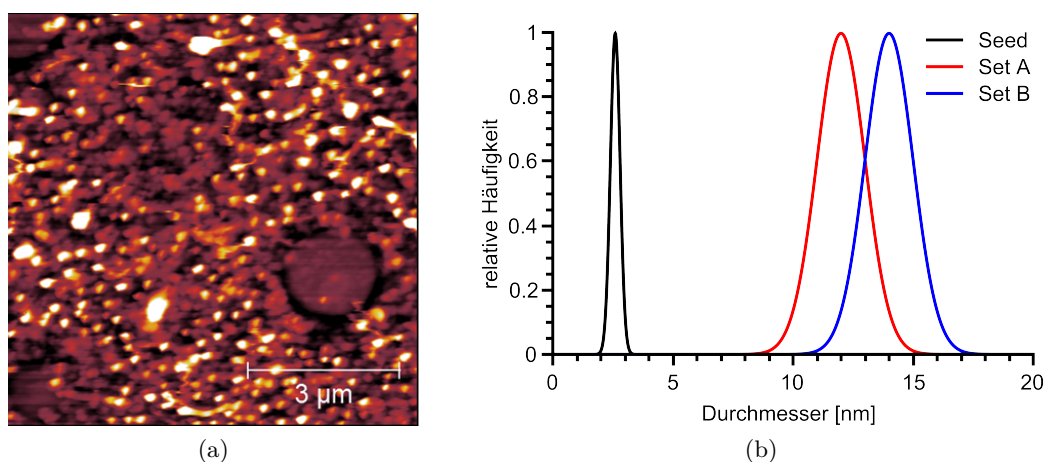


Abbildung 8.3: AFM-Aufnahmen von Goldnanopartikeln nach der Keim-Wachstumsmethode: a) Exemplarische Aufnahme für die Goldnanopartikel in Set A; b) Häufigkeitsverteilung der Partikelgröße bei den Seeds, bei Set A und Set B.^[41,108]

TEM

Die Transmissionselektronenmikroskopie ist eine der gängigsten Methoden zur Charakterisierung von Nanopartikeln. Die gute Bestimmbarkeit der Form und Größe im Vergleich zu den AFM-Aufnahmen bilden die Grundlage zur Interpretation der AFM- und SAXS-Daten. Die Limitierung der Methode liegen in der vergleichsweise aufwendigen Probenpreparation und der Untersuchung von nur kleinen Ausschnitten der Probe, die unter Umständen nicht charakteristisch für die gesamte Probe sind.

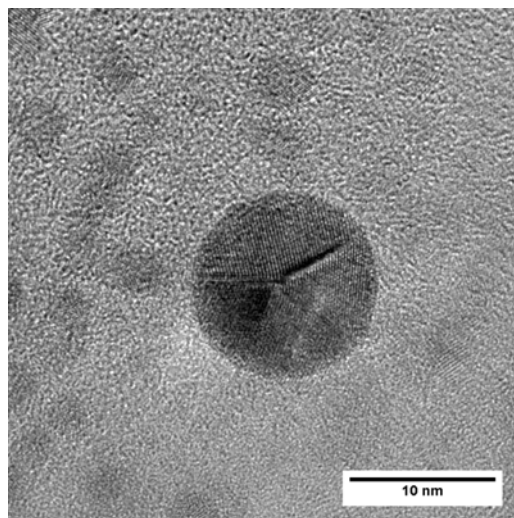
In allen Proben der Seeds, Set A und Set C sind sphärische Partikel zu erkennen. In der Probe aus Set C werden vereinzelt auch ellipsoidale Partikel gefunden. Das schrittweise Wachstum der Partikel kann an Hand der Vergrößerung der Durchmesser sehr gut verfolgt werden. Die Ergebnisse der AFM- und TEM-Aufnahmen stimmen in guter Näherung überein. Die Abweichung von 15 % bis 30 % erscheint im ersten Moment sehr groß. Generell sind absolute Fehler bei AFM-Untersuchungen größer, da die Partikel bei der Probenreparation mittels thiofunktionalisierter Glasträger direkt an der Oberfläche von Glasobjektträgern fixiert werden. Die Unterscheidung zwischen dem Untergrund aus funktionalisiertem Glas und den jeweiligen Partikeln ist deshalb schwierig. Die TEM-Daten zeigen eine bessere Übereinstimmung mit den zuvor berechneten Werten. Eine Übersicht über die Partikelgrößen aus den TEM-Auswertungen ist in Tabelle 8.2 gegeben.

SAXS

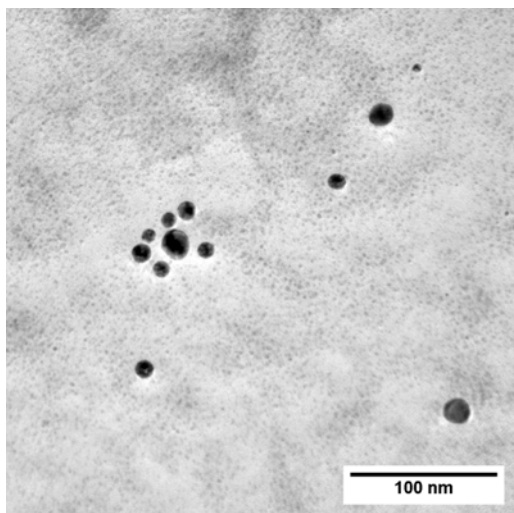
Die Kleinwinkelstreuung (SAXS) ist eine gut geeignete Methode, um Nanopartikel hinsichtlich ihrer Größe und vor allem bezüglich ihrer Größenverteilung zu untersuchen. Im Gegensatz zu den vorher genannten Methoden wird bei SAXS-Untersuchung immer die gesamte Probe untersucht. Diese Volumenmethode kann so die Werte für die Partikelgröße und deren Größenverteilung gleichzeitig liefern. Auf Grund der einfachen Probenvorbereitung für SAXS-Messungen ist es eine ideale Methode zur Untersuchung von kolloidalen Nanopartikeln. Jedoch ist die Auswertung von SAXS-Messungen vergleichsweise aufwendig und nur mit Anpassungsalgorithmen möglich. Aus der Intensität des Streusignals können Rückschlüsse auf die Konzentration gezogen werden. Die Länge des ersten Abfalls korreliert mit der mittleren Größe der Nanopartikel und an der Anzahl der aufeinander folgenden Abfälle kann die Polydispersität abgelesen werden. In den dargestellten SAXS-Kurven (vgl. Abbildung 8.5a) ist sehr gut zu erkennen, dass die Länge des ersten Abfalls mit zunehmender Nanopartikelgröße zunimmt. Der Untergrund durch die gleichzeitig vorhandenen, streuenden CTAB-Mizellen macht die Auswertung vergleichsweise schwierig. Alle Proben zeichnen sich durch eine äußerst geringe Polydispersität aus. Hier zeigt sich zum einen die Stärke der gewählten Synthese als auch der Vorteil der SAXS-Messung als Volumenmethode. Generell weichen die Durchmesser der unterschiedlichen Proben nur im geringen Maß von den vorausberechneten Werten ab. Für die Größe der Nanopartikel in Set A bis C sind die Abweichungen sogar geringer als 1 % und liegen unter der Ungenauigkeit durch Einwaage- und Pipettierfehler. In Abbildung 8.5a sind die SAXS-Kurven für die Proben von Set A bis Set D abgebildet und in Tabelle 8.2 sind die Daten der Auswertung der Streukurven sowie zum Vergleich die der anderen Methoden zusammen gestellt.

8.3 Katalytische Untersuchungen

In der Einführung wurde auf die Relevanz von Modellsystemen in der Katalyse hingewiesen. Im folgenden Abschnitt wird an Hand der Modellreduktion von 4-Nitrophenol

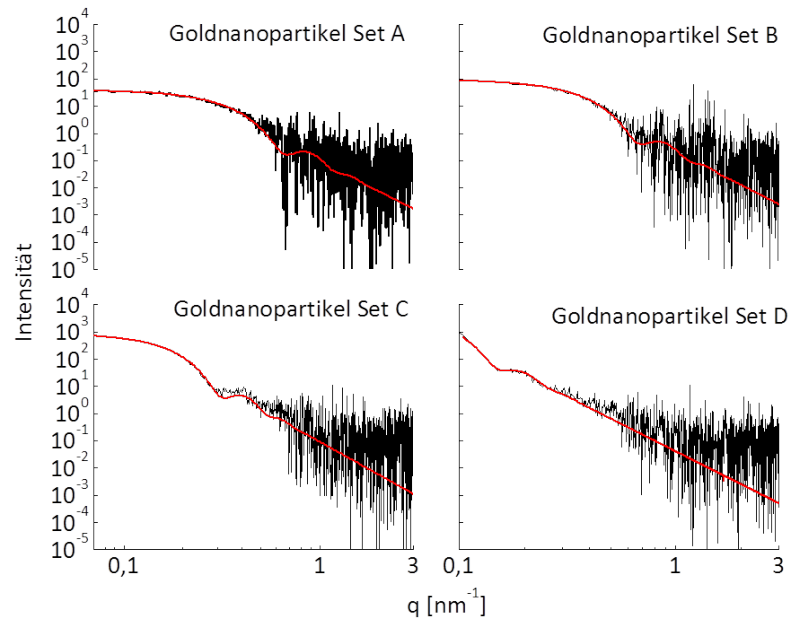


(a)

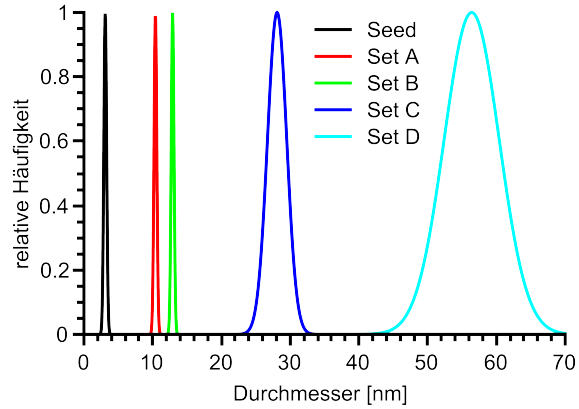


(b)

Abbildung 8.4: TEM-Aufnahmen zur Charakterisierung der Nanopartikel nach der Keim-Wachstumsmethode: a) Exemplarische Aufnahme für die Goldnanopartikel aus Set A; b) Exemplarische Aufnahme für die Goldnanopartikel aus Set B.^[41,108]



(a)



(b)

Abbildung 8.5: SAXS-Streukurven zur Keim-Wachstumsmethode: a) Streukurven für die Nanopartikel in Set A bis D; b) Häufigkeitsverteilung der Nanopartikelgröße bei den Seeds und den Set's A bis D.^[41,108]

Tabelle 8.2: Übersicht über die Daten zur Größe und Plasmonenabsorptionsbande der Goldnanopartikel die mittels unterschiedlicher Methoden gewonnen wurden.^[41,108]

	AFM	TEM	SAXS	UV-Vis	berechnete Größe
Seeds	2.6 ± 0.4 nm	3.1 ± 0.7 nm	3.4 ± 0.1 nm	517 nm	4.0 nm
Set A	12 ± 2 nm	9 ± 2 nm	10.4 ± 0.1 nm	521 nm	10.3 nm
Set B	14 ± 2 nm		12.9 ± 0.1 nm	522 nm	12.6 nm
Set C		29 ± 1 nm	28.1 ± 0.7 nm	524 nm	29.8 nm
Set D			56 ± 2 nm	527 nm	64.2 nm

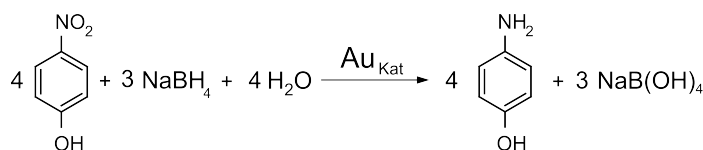


Abbildung 8.6: Reaktionsschema der Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol.

zu 4-Aminophenol mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel und Goldnanopartikeln als Katalysatoren der Einfluss der Nanopartikelgröße näher beleuchtet. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 8.6 dargestellt. Dabei wurden die Goldnanopartikel, welche mit der Keim-Wachstumsmethode hergestellt wurden, in einem Größenbereich von 4 bis 57 nm verwendet. Die Durchführung aller Experimente erfolgte in UV-Vis-Küvetten. Der Fortschritt der Reaktion konnte mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt werden. 4-Nitrophenol bildet im neutralen bis sauren pH-Bereich eine farblose Lösung mit einem geringen Grünstich. Wird diese beispielsweise mit NaOH oder NaBH₄ ins Basische überführt, entsteht eine intensiv gelb-grün gefärbte Lösung. Im UV-Vis-Spektrum äußert sich dieses Phänomen durch die Ausbildung einer Absorptionsbande bei 400 nm, welche der Absorption von 4-Nitrophenolat entspricht. Diese Absorption blieb über mehrere Wochen konstant, sofern kein Katalysator hinzugegeben wurde. NaBH₄ lag bei allen Reaktionen in einem 100-fachen Überschuss im Verhältnis zu 4-Nitrophenol vor. Dies vereinfacht das Geschwindigkeitsgesetz zu einem pseudo-erster Ordnung.

Im Verlauf der Reaktion verschwand die Absorptionsbande bei 400 nm und eine neue Bande bei 307 nm entstand. Diese entspricht der Absorption von 4-Aminophenolat. An Hand einer Auftragung der Intensität gegen die Zeit kann die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt werden. Bei der logarithmischen Darstellung kann aus dem Anstieg der erhaltenen Geraden die Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden (vgl. Abbildung 8.8). Auffallend war eine Induktionsperiode zum Reaktionsbeginn. Diese konnte verkürzt werden, indem unter Sauerstoffausschluss gearbeitet wurde. Jedoch war auch dann, wenngleich wesentlich verkürzt, eine Induktionszeit zu registrieren. Sie kann der Diffusion der Edukte zum Katalysator und der anschließenden Adsorp-

tion dieser zugeschrieben werden. In der Literatur wird ebenfalls die Rekonstruktion der Oberfläche des Katalysators als Ursache für dieses Phänomen diskutiert.^[109]

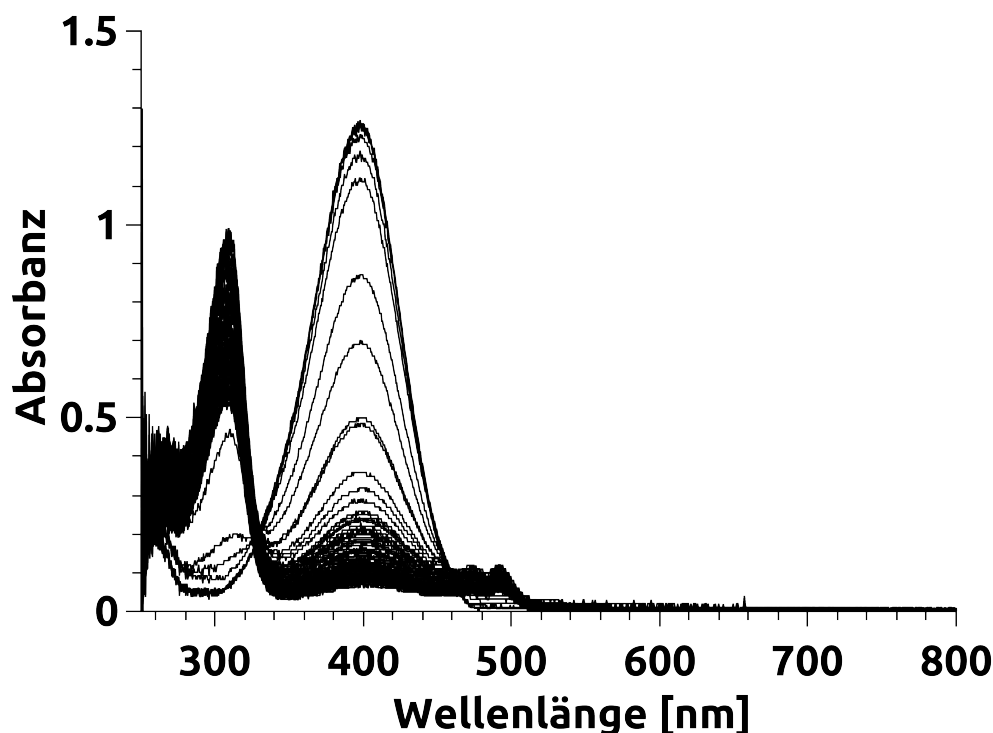


Abbildung 8.7: UV-Vis-Spektren der katalysierten Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol [identische Abbildung zu 3.5].

Die Katalyse mit Goldnanopartikeln aus dem Keim-Wachstumsansatz wurde mit allen fünf hergestellten Größen bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle Katalysatoren zeigten bereits nach einer geringen Induktionsperiode einen Reaktionsumsatz. Während die Nanopartikelkeime einen vollständigen Umsatz nach 2 min aufwiesen, benötigen größere Goldnanopartikel wie Nanopartikel aus Set D mit einem Durchmesser von 57 nm mit 30 min fast 15 mal so lange. Entsprechend verhielten sich die Geschwindigkeitskonstanten. Die Umsetzungsrate für Goldnanopartikelkeime war um den Faktor 10 höher als die größten untersuchten Goldnanopartikel. Diese Erkenntnis korreliert gut mit den Ergebnissen vieler anderer Arbeitsgruppen.^[93–95] Die Ursache liegt vor allem in der um den Faktor 15 geringeren, absoluten Oberfläche der verwendeten Goldnanopartikel und der damit verbundenen geringeren Anzahl von Atomen mit niedriger Koordinationszahl. Die Induktionsperiode verlängerte sich parallel zur abnehmenden Aktivität der Katalysatoren. Goldkeimpartikel wiesen die kürzeste und die Goldnanopartikel in Set D die längste Induktionsperiode auf. Für die Nanopartikel in Set A bis C ergab sich ein anderes Bild. Von Set A bis B stieg die Geschwindigkeitskonstante auf den 6-fachen Wert der von Goldnanopartikelkeimen an. Werden die

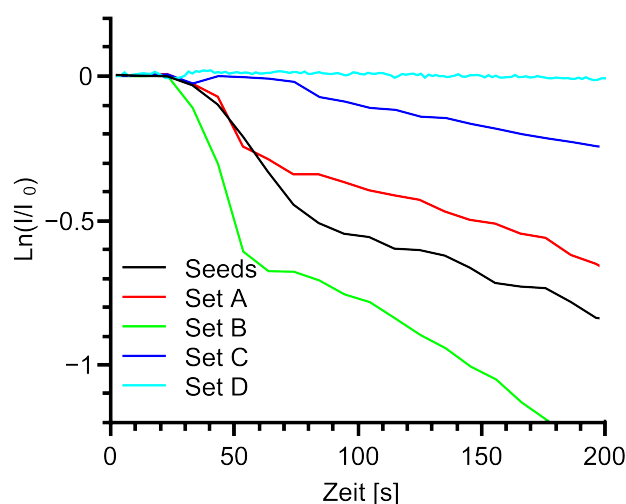


Abbildung 8.8: Logarithmische Auftragung des Verlaufs der normierten Absorption bei 400 nm: Die Goldnanopartikelkeime katalysierten die Reaktion schneller als die Goldnanopartikel in Set C und D, während die Goldnanopartikel in Set A und B einen steileren Verlauf zeigten und somit eine schnellere Umsetzung bewirkten.

Geschwindigkeitskonstanten auf die absolute Oberfläche des Katalysators normiert, wird der ungewöhnliche Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten gegen die Partikelgröße noch verstärkt. Dies ist sehr gut in den Abbildungen 8.9 und 8.10 zu erkennen. Bei ersterer Abbildung ist die Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Partikelgröße aufgetragen. Zusätzlich sind in rot die durch Normierung auf die Partikeloberfläche der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten dargestellt. Für Abbildung 8.10 wurden relativ zur Partikeloberfläche angepasste Katalysatorenvolumina verwendet. Beide Graphen zeigen, dass die Aktivität der Goldnanopartikel nicht zum überwiegenden Teil von der absoluten Oberfläche abhängig ist. Die Goldnanopartikel in den Sets A bis C katalysierten die Reaktion um eine Größenordnung besser als die Goldnanopartikelkeime oder die Goldnanopartikel in Set D. Goldnanopartikel mit einer Größe von 13 nm sind dabei diejenigen, die die Reaktion am stärksten beschleunigten. Dieser neue und bisher für die Modellreduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol nicht beobachtete Effekt kann mehrere Ursachen haben.

Ein häufiger Einwand ist, dass während der Katalyse die Stabilität der Goldnanopartikel verloren geht. Die Menge der gelösten Goldnanopartikel und damit der aktiven Katalysatoren kann jedoch durch Beobachtung der Plasmonenbande ermittelt werden. In der zeitlichen Auftragung der normierten Intensität ist sehr gut zu erkennen, dass sich die absolute Menge an Katalysator nach der Zugabe zum Reaktionsgemisch um etwa 50 % verringerte. Jedoch nahm anschließend die Konzentration an Nanopartikeln nicht mehr signifikant ab. Stattdessen war zu jedem Zeitpunkt des Reaktionsverlaufs eine hohe Konzentration detektierbar. Somit kann ausgeschlossen

Tabelle 8.3: Übersicht über die Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Goldnanopartikel: Goldnanopartikel mit einer Größe von 4 bis 56 nm zeigten eine unterschiedliche katalytische Aktivität. Neben der Größe ist die berechnete Gesamtoberfläche der Katalysator pro Gram an Gold angegeben. Die Geschwindigkeitskonstanten sind auf die absolute Goldmenge von 12.5 nmol normiert.

Probe	Größe	Katalysatoroberfläche	Geschwindigkeitskonstante
Seeds	3.4 ± 0.1 nm	$34\,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$1.2 \pm 0.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
Set A	10.6 ± 0.1 nm	$11\,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$2.4 \pm 0.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
Set B	12.9 ± 0.1 nm	$9000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$6.1 \pm 0.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
Set C	28.1 ± 0.7 nm	$4500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$1.8 \pm 0.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
Set D	56 ± 2 nm	$2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$0.1 \pm 0.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 8.4: Übersicht über die Geschwindigkeitskonstanten, die auf die Größe der verwendeten Oberfläche normiert wurden.

Probe	Katalysatoroberfläche	norm. Geschwindigkeitskonstante
Seeds	$34\,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$0.4 \pm 0.1 \times 10^{-7} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$
Set A	$11\,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$2.2 \pm 0.1 \times 10^{-7} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$
Set B	$9000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$5.0 \pm 0.1 \times 10^{-7} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$
Set C	$4500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$4.5 \pm 0.1 \times 10^{-7} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$
Set D	$2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$0.6 \pm 0.1 \times 10^{-7} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

werden, dass die erhöhte Aktivität der 13 nm großen Nanopartikel in einer besseren Stabilisierung begründet ist. Im folgenden werden die drei wahrscheinlichsten Ursachen für die ein Aktivitätsmaximum bei einem Durchmesser von 13 nm nämlich Substrateffekte, Adsorptionseffekte und Ligandeneffekte diskutiert.

Einordnung der Ergebnisse in die Literatur

Der Vergleich der Ergebnisse bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten kann nur auf Basis normierter Goldstoffmengen und normierter Oberflächen vollzogen werden. Leider fehlen in einigen Publikationen diesbezüglich einige Angaben. Die Umsatzraten liegen unter diesen Bedingung in der Nähe der Ergebnisse, die veröffentlicht wurden. So haben beispielsweise Knecht et al.^[94] Umsatzraten von $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 115 nm großen peptidisch geschützten Goldnanopartikeln gemessen, jedoch war das der Katalysatoreinsatz von 46 mol% um den Faktor 500 höher als bei den oben gezeigten Ergebnissen. Demgegenüber passen die Werte von Kawasaki^[95] und Qi^[93] mit $3.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $4.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ mit 1.1 nm und 11 nm großen Goldnanopartikeln besser in das Bild.

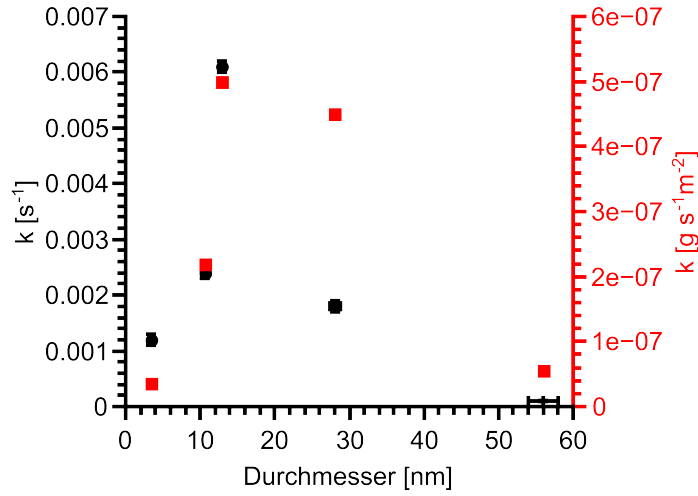


Abbildung 8.9: Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Goldnanopartikelgröße aus dem Keim-Wachstumsansatz: Darstellung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten (schwarz) und der auf die Partikeloberfläche normierten Geschwindigkeitskonstanten (rot).

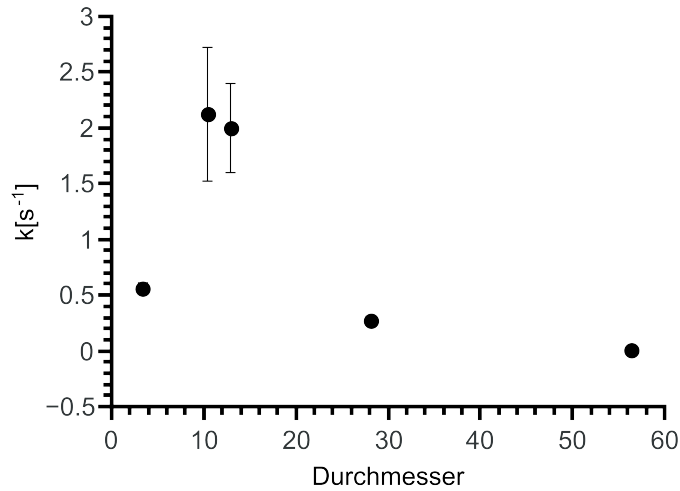


Abbildung 8.10: Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Goldnanopartikelgröße bei konstanter Oberfläche der Goldnanopartikel: Für jede Größe wurde die Oberfläche der Goldnanopartikel berechnet und das eingesetzte Volumen der Goldnanopartikellösung relativ zur Oberfläche der Goldkeime angepasst. Der Verlauf entspricht den berechneten normierten Ergebnissen.

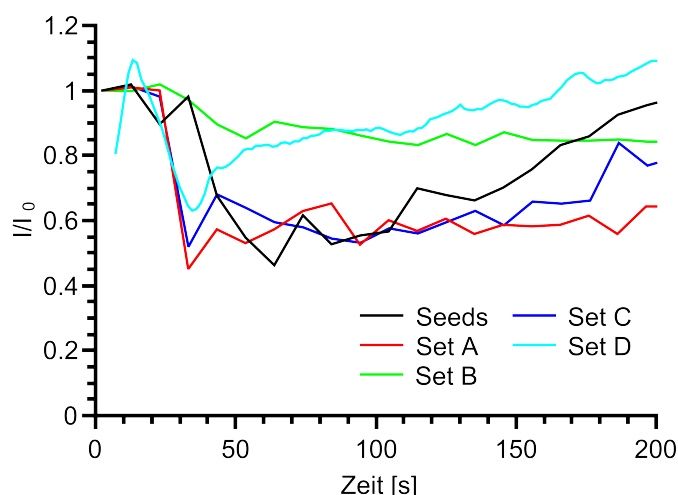


Abbildung 8.11: Stabilität der Katalysatoren während der Reduktion: Die Intensitäten der Plasmonenbanden zeigen über das Zeitintervall der Reaktion eine hohe Stabilität. Die Intensität sinkt um weniger als 50 % ab.

Auch der Vergleich mit trägerfixierten Systemen zeigt, dass die Werte der Geschwindigkeitskonstanten von $1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bis $7.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ je nach Menge der Katalysatoren und der Fixierung streuen (vgl. Tabelle 3.2). Jedoch sind auch hier die Reaktionsbedingungen so diversifiziert, dass eine Aussage über schnellere Umsetzungen unmöglich erscheint.

Vergleicht man den Aktivitätsverlauf der Katalyse hinsichtlich der Partikelgröße, befindet sich die höchste Umsetzungsgeschwindigkeit ebenfalls bei 13 nm großen Nanopartikeln. Es gibt jedoch Studien zu anderen katalytischen Systemen, wie der Hydrochlorierung von Acetylen, bei der erst größere Goldnanopartikel die Katalyse ermöglichen.^[40] In wie fern die Größe der Goldnanopartikel der geeignete Parameter zur Beschreibung der Katalysatoraktivität in dem vorgestellten Fall ist oder ob andere Parameter wie die Größe des Substratmoleküls, die Form der Nanopartikel oder die Ligandensphäre eine stärkere Rolle spielen, wird in den nächsten Kapiteln aufgeklärt.

Effekt der Größe des Substrats

Bisher wurden vor allem Reaktionen mit Goldnanopartikeln hinsichtlich des Einflusses der Partikelgröße untersucht, bei denen kleine Moleküle als Substrate eingesetzt wurden. Es ist aus theoretischen Berechnungen bekannt, dass sich Nitrobenzolmoleküle auf einer Goldoberfläche mit {111}- und {100}-Orientierung planar und parallel zur Oberfläche anordnen.^[110] Im Durchschnitt benötigt ein Nitrobenzolmolekül sechs Goldatome zur vollständigen Adsorption. Dem entsprechend müsste die ideale Partikelgröße für die Adsorption von Nitrobenzol um den Faktor $2 \cdot \sqrt{6}$ größer sein als

der für die CO-Oxidation gefundenen Werte. Für die CO-Oxidation wurden Nanopartikel mit einem Durchmesser von 2 bis 3 nm als aktivste Spezies nachgewiesen. Somit müssten die für die 4-Nitrophenol-Reduktion aktivsten Goldnanopartikel zwischen 10 und 15 nm groß sein. Dies setzt jedoch voraus, dass ein rein geometrischer Effekt vorliegt. Zur weiteren Untersuchung ist die Variation der Größe des Substrats ein vielversprechender Ansatz. In Kapitel 10 wird dieser Ansatz beispielhaft für das System Nitrobenzol und 1-Nitropyren durchgeführt.

Effekt der Adsorptionsflächen

Mit zunehmender Größe werden die kristallinen Bereiche der Goldnanopartikel größer und somit steigt auch die Fläche, auf der sich 4-Nitrophenolmoleküle anlagern können. Während kleine Partikel eine vergleichsweise hohe Anzahl von Ecken und Kanten und damit eine hohe Anzahl subvalenter Goldatome aufweisen, sinkt deren Anzahl mit steigender Partikelgröße rapide ab. Die Katalyse findet aber an diesen Ecken und Kanten der Nanopartikel satt. Jedoch konnten einige Arbeitsgruppen zeigen, dass eine ausgedehnte Fläche wichtig für die Katalyse ist, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Adsorption des Substratmoleküls auf der Oberfläche ist.^[38] Durch die Synthese von unterschiedlich geformten Goldnanopartikeln kann das Verhältnis der orientierten Kristallebenen variiert werden. Goldkuben bestehen beispielsweise aus {100}-Oberflächen, während Golddreiecke vor allem {111}-Flächen besitzen. Eine weitere Methode, um diese Thematik zu beleuchten, ist die Verwendung von Goldnanostäbchen mit CTAB-Stabilisation. Durch die Variation des Aspektverhältnisses bzw. der Länge der Goldnanostäbchen kann das Verhältnis von von Gold{111}- zu Gold{100}-Flächen verändert werden und somit der Einfluss verschiedener Goldoberflächen auf die Modellreduktion untersucht werden. In Kapitel 9 wird dieser Ansatz verfolgt.

Effekt durch die Ligandensphäre

Eine weitere Ursache für die erhöhte Aktivität der 13 nm großen Goldnanopartikel ist die Anwesenheit von Cokatalysatoren. In speziellen Fällen können sich Ligandensphären um Nanopartikel positiv auf den Gesamtumsatz auswirken. In der Einführung wurde darauf eingegangen, dass Liganden an der Oberfläche von Nanopartikeln die Katalyse beeinflussen können. Schwefelfunktionalisierte Goldnanopartikel beispielsweise zeigen in der Regel eine vergleichsweise geringere katalytische Aktivität.^[111] Aber auch die Länge der Kohlenstoffketten des Liganden kann einen Einfluss haben. Bei den verwendeten Goldnanopartikeln aus dem Keim-Wachstumsansatz liegt ein gemischtes Ligandensystem vor. Die Goldkeime sind zunächst nur durch Natriumcitrat stabilisiert, während mit den Wachstumsschritten die Konzentration an CTAB sukzessive erhöht wurde (vgl. Tabelle 8.5). Dem Problem kann man sich auf mehreren Wegen nähern. Ein Ansatz ist die Verwendung von Nanopartikeln, die eine definierte Ligandenhülle besitzen. Eine weitere sich dem anschließende Variante ist die, einen vollständigen Ligandenaustausch durch CTAB-Moleküle durch eine erhöhte CTAB-

Tabelle 8.5: Übersicht über die CTAB-Konzentrationen der Seeds und der Sets A bis D.

Probe	Konzentration an CTAB
Seeds	0 M
Set A	0.040 M
Set B	0.072 M
Set C	0.079 M
Set D	0.080 M

Konzentration zu erzwingen. Beide Ansätze werden im Kapitel 10 diskutiert.

9 Einfluss der Form von Goldnanopartikeln auf die Katalyse

Goldnanopartikel können durch Änderung des Reduktionsmittels oder des Stabilisators in anderen Formen hergestellt werden. Es ist beispielsweise möglich, Goldnanopartikel in Stäbchen-, Würfel-, Dreieck- oder Sternform zu synthetisieren. In der Einführung wurde darauf hingewiesen, dass die Aktivität der Katalysatoren zum einen von der Ausrichtung der Kristallflächen, zum anderen jedoch vor allem von der Anzahl der Ecken und Kanten und somit der Anzahl der Atome mit geringer Koordinationszahl abhängt. Für vergleichende Studien ist es jedoch problematisch, dass durch die Änderung der Ligandenzusammensetzung und der Wahl des Reduktionsmittels nicht nur die Form der Nanopartikel geändert wird, sondern auch ein Einfluss der Liganden und der Reduktionsmittel auf die katalytische Modellreaktion nicht ausgeschlossen werden kann. Aus diesem Grund ist es besonders wichtig, dass möglichst viele Parameter bei der Synthese unterschiedlicher Formen beibehalten werden. Das schränkt die Auswahl an bekannten Syntheserouten stark ein. Einzig die Synthese von Goldnanostäbchen in unterschiedlichen Längen erfüllt die meisten dieser Kriterien. Bei der Herstellung von unterschiedlich langen Goldnanostäbchen wird ein Ligandensystem aus Natriumcitrat und CTAB sowie die Reduktionsmittel Natriumborhydrid und Ascorbinsäure verwendet. Im Vergleich zur Keim-Wachstumsmethode von Goldnanopartikeln in unterschiedlichen Größen ergibt sich somit eine größtmögliche Übereinstimmung, was die Voraussetzung schafft, vergleichbare katalytische Aktivitäten zu erhalten.

Goldnanostäbchen bieten den Vorteil, dass durch die Variation ihrer Länge das Verhältnis von $\{111\}$ - zu $\{100\}$ -Flächen eingestellt werden kann.^[112] Während an den Enden der Stäbchen vorrangig $\{111\}$ -Flächen zu finden sind, bestehen die Seitenflächen des Stäbchens aus $\{100\}$ -Flächen. Je länger ein Nanostäbchen ist, desto größer ist der Anteil an $\{100\}$ -Flächen. Durch die Variation der Länge wird außerdem das Verhältnis von Ecken zu Kanten verändert. Je Größer das Aspektverhältnis ist, desto größer ist der Anteil an kristallinen Flächen und damit sinkt die Anzahl der Atome an den Kanten und den Ecken pro Goldnanostäbchen.

Auf die Verwendung von Silbernitrat, welches häufig für eine quantitative Synthese von Goldnanostäbchen genutzt wird, wurde aus den obengenannten Gründen bewusst verzichtet, da die Silberionen während der Modellkatalyse zu Silbernanopartikeln reduziert werden könnten und deren Einfluss auf die katalytische Reaktion die Ergebnisse verfälschen könnte.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst auf die Synthese eingegangen, anschließend die Ergebnisse der Charakterisierungsmethoden vorgestellt und zum Schluss die katalyti-

sche Aktivität von unterschiedlich langen Goldnanostäbchen diskutiert. Die Synthese der Goldnanostäbchen und die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität wurden im Rahmen eines Forschungspraktikums von Franziska Fischer durchgeführt.^[99]

9.1 Synthese

Für die Synthese der Goldnanostäbchen wurde ein modifizierter Ansatz von Perez-Juste und Liz-Marzin verwendet.^[98] Die Synthese besteht aus einem zwei- bis dreistufigen Prozess. Im ersten Schritt wurden Goldnanopartikelkeime analog zur oben beschriebenen Keim-Wachstumsmethode hergestellt. Dazu wurde eine Lösung von Tetrachloridogoldsäure und Natriumcitrat mit Natriumborhydrid gegeben. Innerhalb kurzer Zeit färbte sich die vormals schwach gelbe Lösung tiefrot, was die Bildung von Goldnanopartikeln anzeigte. Anschließend können diese Goldkeime durch einen Wachstumsschritt vergrößert oder für das Wachstum von Goldnanostäbchen verwendet werden. Auf diese Weise wurden zwei verschiedenen Serien von Goldnanostäbchen mit unterschiedlich großen Goldkeimen hergestellt. Das Wachstum der Goldnanopartikelkeime zu größeren sphärischen Goldnanopartikeln konnte bei Raumtemperatur und einer erhöhten Konzentration von CTAB in der Lösung erreicht werden. Im zweiten bzw. dritten Schritt erfolgte das Wachstum der Goldstäbchen. Eine exakte Temperierung auf 20 °C ist für diesen Schritt äußerst wichtig. Zu der temperierten und ungerührten Lösung aus Tetrachloridogoldsäure und CTAB wurde Ascorbinsäure gegeben. Diese reduzierte das gelbe Au(III)-Salz zu dem farblosen Au(I)-Salz. Daraufhin wurde ein bestimmtes Volumen der Goldkeimlösung zu der Wachstumslösung hinzugefügt. Über einen Zeitraum von einer halben Stunde wachsen die Goldnanostäbchen, was durch eine zunehmende Rotfärbung der Lösung zu beobachten war. Während der Reaktion begann die Kristallisation von CTAB in der Lösung. Dies schien jedoch den Wachstumsprozess nicht zu stören. Am Ende der Reaktion bzw. vor der weiteren Benutzung konnten die Kristalle durch Erwärmen auf 40 °C wieder in Lösung gebracht werden. Die erhaltenen Lösungen der Goldnanostäbchen waren je nach eingesetztem Volumen an Goldnanopartikeln von einem intensiven Rot bis hin zu einem leuchtenden Kamesinrot gefärbt. Die Länge der Goldnanostäbchen nimmt mit steigender Anzahl (steigendem Volumen) der Goldkeime ab. Bei Abweichungen von der Temperatur wurden ausschließlich sphärische Goldnanopartikel oder nur sehr kurze Nanostäbchen erhalten. Insgesamt wurden acht verschiedene Lösungen (Set a bis Set h) hergestellt und in der Katalyse eingesetzt. Eine simple Berechnung der zu erhaltenen Länge der Goldnanostäbchen ist aus den eingesetzten Stoffmengen der Goldsalzes nicht möglich. Jedoch kann eine Abschätzung unter der Voraussetzung des vollständigen Umsatzes und unter der Annahme einer Dicke von 20 nm mit Gleichung 9.1 getroffen werden.

$$\frac{[Au(III)]}{[Au_{seeds}(0)]} = \frac{4 \cdot r_{Zylinder}^2 \cdot h_{Zylinder}}{3 \cdot r_{Kern}^3} \quad (9.1)$$

Tabelle 9.1: Übersicht über die verwendete Goldstoffmenge und die daraus berechnete Länge der Goldnanostäbchen: Es wird für die Stäbchen ein Durchmesser von 20 nm und für die Keime von 4 nm sowie ein vollständiger Umsatz der Edukte angenommen.

	Faktor des Goldsalzes	berechnete Länge	Aspektverhältnis
Seeds	0	4.0 nm	1
a	1000	126 nm	6.3
b	667	91 nm	4.6
c	500	73 nm	3.7
d	333	55 nm	2.8
e	250	47 nm	2.3
f	167	38 nm	1.9
g	125	33 nm	1.7
h	100	31 nm	1.5

Hierbei sind $[Au(III)]$ und $[Au_{seeds}(0)]$ die Stoffmengen der eingesetzten Goldkeime bzw. des Goldwachstumsreagenzes, $r_{Zylinder}$ und r_{Kern} die Radien der Goldnanostäbchen bzw. der Goldkeime und $h_{Zylinder}$ die Länge der Goldstäbchen. In Tabelle 9.1 sind die berechneten Werte angegeben.

9.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung hinsichtlich der optischen Eigenschaften der Goldnanostäbchen erfolgte mit der UV-Vis-Spektroskopie (UV-Vis) und bezüglich der Größe sowie des Aspektverhältnisses mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Es wurden zwei Serien von Goldnanostäbchen hergestellt, zum einen aus 3.5 nm und zum anderen aus 5.5 nm großen Goldkeimen. Im folgenden werden beispielhaft die Charakterisierungsergebnisse für die erste Serie detaillierter vorgestellt und die Ergebnisse der zweiten Serie werden bei der Vorstellung der katalytischen Untersuchungen hinzugezogen.

9.2.1 UV-Vis-Spektroskopie

Goldnanostäbchen besitzen ein Plasmonenspektrum, welches sich stark vom Spektrum sphärischer Partikel unterscheidet. Die Lage der Plasmonenbande ist vom Aspektverhältnis abhängig, während die Intensität vor allem von der Konzentration der Goldnanostäbchen beeinflusst wird. Generell gilt, dass sich mit steigendem Aspektverhältnis das Maximum der Plasmonenbande bathochrom verschiebt. Bei Aspektverhältnissen ab fünf liegt das Maximum der Absorptionsbande im nahen Infrarotbereich. Im Spektrum sind zwei Maxima zu finden. Das Erste wird durch den Anteil von sphärischen Goldnanopartikeln in in der Lösung sowie dem transversalen Anteil

Tabelle 9.2: Verhältnis der Goldnanostäbchen zu sphärischen Goldnanopartikeln: Berechnung des prozentualen Anteils aus den Intensitäten der Plasmonenbanden der Proben a bis h.

Name	Anteil der Nanopartikel	Anteil der Nanostäbchen
Seeds	100 %	0 %
a	56 %	44 %
b	31 %	69 %
c	29 %	71 %
d	43 %	57 %
e	52 %	48 %
f	45 %	55 %
g	29 %	71 %
h	100 %	0 %

der Plasmonenabsorption von Goldnanostäbchen und das zweite von der longitudinalen Plasmonenabsorption der Goldnanostäbchen hervorgerufen. Mit der gewählten Methode lassen sich keine rein aus Nanostäbchen bestehenden Lösungen herstellen. Um die Ausbeute der Nanostäbchen zu erhöhen wird in der Literatur vorgeschlagen, bei der Synthese Silbernitrat hinzuzufügen.^[113] Damit lassen sich die Ausbeuten der Nanostäbchen auf bis zu 100 % steigern. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Plasmonenbanden lassen sich Rückschlüsse auf den prozentualen Anteil der Goldnanostäbchen und der Goldnanopartikel ziehen. Die Ausbeute der Goldnanostäbchen kann somit berechnet werden.

Bei den unterschiedlich langen Goldnanostäbchen verschob sich die Lage Plasmonenbande mit sinkendem Volumen an Goldnanopartikelkeimen bathochrom (vgl. Abbildung 9.1). Während bei 100 μL keine zweite Plasmonenbande zu erkennen war, trat beim Einsatz von 80 μL bei 590 nm eine Schulter an der Plasmonenbande der sphärischen Partikel auf. Ab einem Goldkeimvolumen von 60 μL waren die Plasmonenbanden der Goldnanostäbchen deutlich ausgeprägt. Die Plasmonenbanden der sphärischen Goldnanopartikel in diesem System unterlagen keiner Größenänderungen, was aus den Werten für ihr Absorptionsmaximum und ihre Intensität geschlussfolgert werden kann. Diese lagen in einem Bereich von 526 bis 532 nm bzw. 0.48 bis 0.51. Alle Daten zeigten ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit den Angaben aus der Literatur.^[98] In Tabelle 9.2 sind die Maxima der sphärischen und der longitudinalen Plasmonenbanden für die jeweiligen Goldnanostäbchen aufgelistet.

Tabelle 9.3: Lage der sphärischen und longitudinalen Plasmonenbandenmaxima im UV-Vis-Spektrum der Goldnanostäbchen der Proben a bis h.

Name	sphärische Plasmonenabsorption	longitudinale Plasmonenabsorption
Seeds	510 nm	
a	532 nm	830 nm
b	530 nm	860 nm
c	531 nm	786 nm
d	526 nm	702 nm
e	526 nm	665 nm
f	526 nm	637 nm
g	526 nm	590 nm
h	526 nm	

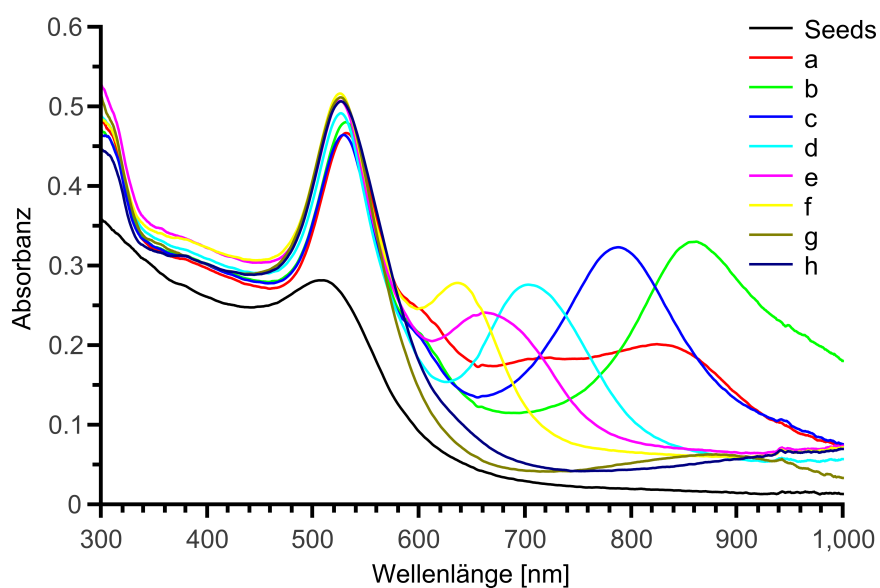
Abbildung 9.1: Absorptionsspektren der Goldnanostäbchen mit unterschiedlichem Aspektverhältnis bei der Verwendung von Goldnanopartikelkeimen mit einer Größe von 3.5 nm. Das Volumen der Keimlösung wurde von 10 bis 100 μL variiert.

Tabelle 9.4: Auswertung der TEM-Daten für die Goldnanostäbchen der Proben a bis h.

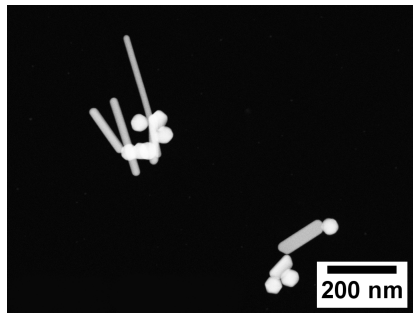
Name	Größe der Sphären	Breite der Stäbchen	Länge der Stäbchen	Aspektverhältnis
a	44 ± 5 nm	24 ± 2 nm	150 ± 10 nm	6.3
b	43 ± 4 nm	24 ± 2 nm	98 ± 9 nm	4.1
c	38 ± 3 nm	22 ± 2 nm	90 ± 4 nm	4.1
d	25 ± 2 nm	21 ± 1 nm	64 ± 5 nm	3.0
e	25 ± 2 nm	22 ± 1 nm	54 ± 5 nm	2.5
f	24 ± 2 nm	20 ± 1 nm	40 ± 2 nm	2.0
g	20 ± 1 nm	20 ± 1 nm	31 ± 2 nm	1.5
h	19 ± 1 nm	17 ± 1 nm	23 ± 2 nm	1.4

9.2.2 TEM

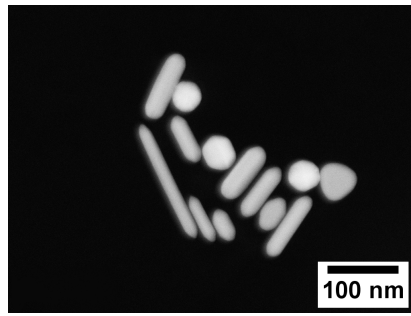
Neben der Charakterisierung mittels UV-Vis-Spektroskopie wurden auch Proben der Nanostäbchen für TEM-Untersuchungen präpariert. Mit dieser Methode konnten neben der Verteilung von Goldnanostäbchen zu sphärischen Partikeln auch deren Größe sowie deren Kristallinität bestimmt werden. Auf den TEM-Aufnahmen (Abbildungen 9.2a bis 9.2h) ist sehr gut zu erkennen, dass über alle Proben der Durchmesser der Goldnanostäbchen konstant bleibt und nur eine geringe Polydispersität aufweist. Von Bild zu Bild ist die Verlängerung der Goldnanostäbchen, als auch die Anwesenheit sphärischen Goldnanopartikeln sichtbar. Die Auswertung der TEM-Bilder zeigt, dass Goldnanostäbchen definiert in unterschiedlicher Länge erhalten wurden. Das Aspektverhältnis variierte zwischen 1.4 und 6.3 (siehe Abbildung 9.2) und zeigt sowohl eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten aus der Literatur,^[98] als auch mit den vorausberechneten Werten (vgl. Tabelle 9.1). Es treten nur geringe Abweichungen auf, was dahingehend erstaunlich ist, dass für die Berechnung nur einfache geometrische Angaben hinzugezogen wurden. Mit einer durchschnittlichen Polydispersität von 10 % kann die Methode Goldnanostäbchen mit einer geringen Größenverteilung in Länge und Breite liefern und ist damit geeignet, um weitere katalytische Studien durchzuführen. Der einzige Nachteil ist, wie Eingangs erläutert, die Anwesenheit von sphärischen Goldnanopartikeln in der Lösung, die sich je nach Länge der Stäbchen in einem Größenbereich von 19 bis 44 nm befinden.

9.3 Katalytische Untersuchungen

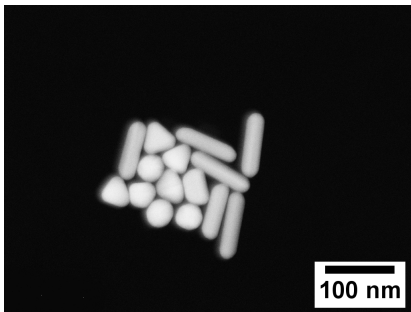
Nach der Synthese und der umfangreichen Charakterisierung wurden die Nanostäbchen und die Goldnanokeime als Katalysatoren für die Modellreduktion eingesetzt. Die Gesamtgoldstoffmenge ist für alle Untersuchungen mit 12.5 nmol konstant. Demzufolge nimmt die aktive Oberfläche von Set h nach Set a ab. Es kann daher erwartet werden, dass die Goldkeime die aktivste Spezies darstellen. Anschließend müsste die Aktivität mit steigendem Aspektverhältnis abnehmen, da die gesamte Oberfläche der



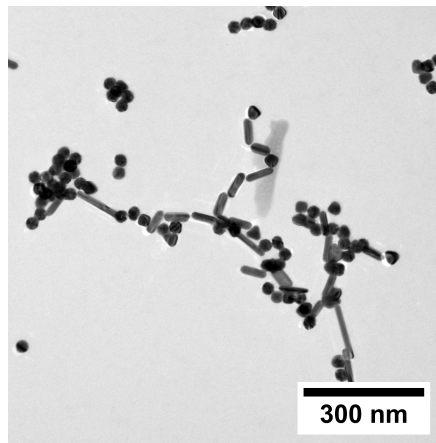
(a) Probe a



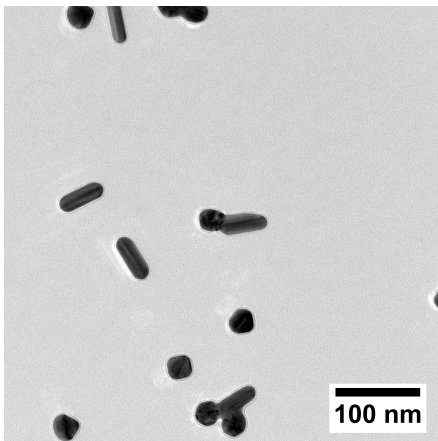
(b) Probe b



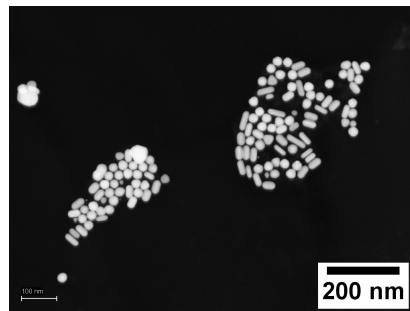
(c) Probe c



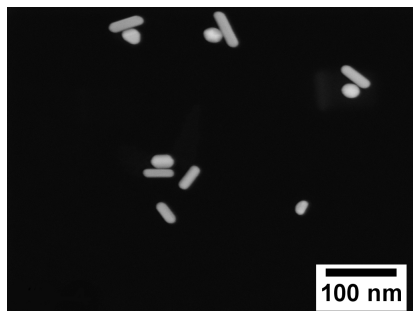
(d) Probe d



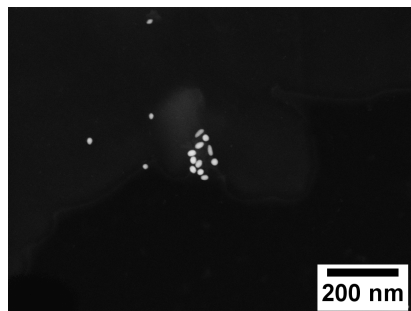
(e) Probe e



(f) Probe f



(g) Probe g



(h) Probe h

Abbildung 9.2: TEM-Aufnahmen und STEM-Aufnahmen der Goldnanostäbchen mit unterschiedlichem Aspektverhältnis: Die Bilder (d) und (e) sind TEM-Aufnahmen während die übrigen Bilder STEM-Aufnahmen sind.

Goldnanostäbchen mit steigender Länge verringert wird.

Betrachtet man jedoch den Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten für die Stäbchen der ersten Serie aus den 3.5 nm großen Goldkeimen in Abbildung 9.3 fällt auf, dass die Aktivität mit steigendem Aspektverhältnis von 0.035 s^{-1} auf 0.0025 s^{-1} um eine Größenordnung abfällt. Vergleicht man außerdem die Aktivität der kurzen Goldnanostäbchen mit der der 3.5 nm großen Goldkeime, ergibt sich ein Aktivitätsabfall für die Goldkeime auf 0.016 s^{-1} . Die Goldkeime sind folglich nur halb so aktiv, obwohl sie eine viel größere totale Oberfläche besitzen. Zur Unterstützung dieser Ergebnisse wurden ebenfalls Goldnanostäbchen aus den 5.5 nm großen Goldkeimen untersucht (vgl. Abbildung 9.3). Der Trend der Aktivität der Stäbchen der zweiten Serie ist vergleichbar mit den Ergebnissen ausgehend von kleineren Nanopartikeln. Die Aktivität der kurzen Goldnanostäbchen liegt bei 0.03 s^{-1} und somit geringfügig unterhalb der Werte für die oben genannten Goldnanostäbchen der ersten Serie. Interessant ist jedoch der Aspekt, dass beim Vergleich der Aktivitäten von Goldkeimen mit einem Durchmesser von 5.5 nm mit den kurzen Nanostäbchen der Sprung mit einem Faktor von 1.2 wesentlich geringer ausfällt. Beim Vergleich der Aktivität der Goldkeime untereinander findet man für steigende Goldnanopartikeldurchmesser ebenfalls einen Anstieg der katalytischen Aktivität. Dieser Befund passt sehr gut zu den Ergebnissen der Größenabhängigkeit der Katalyse aus Kapitel 8.

Kurze Goldnanostäbchen scheinen gute Katalysatoren für die Reduktion von 4-

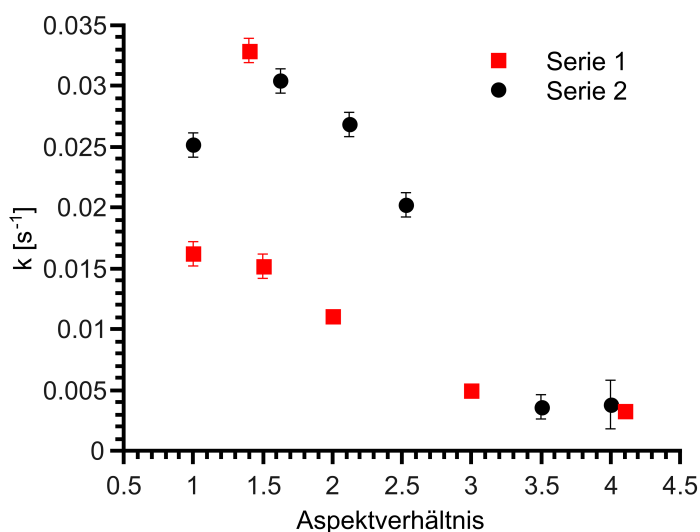


Abbildung 9.3: Aktivitätsverlauf der Goldnanostäbchen in Abhängigkeit von dem Aspektverhältnis: bei Verwendung von Goldkeimen mit einem Durchmesser von 3.5 nm in Schwarz; bei Verwendung von Goldkeimen mit einem Durchmesser von 5.5 nm in Rot.

Nitro-phenol zu 4-Aminophenol mit Natriumborhydrid zu sein. Nach dieser Beob-

achtung stellt sich die Frage, welche Erkenntnis daraus gezogen werden kann. Wenn das Vorhandensein von $\{100\}$ -Flächen die Katalyse positiv beeinflusst, a) liegen entweder bei den Goldnanopartikeln in Set B viele $\{100\}$ -Flächen vor, die beispielsweise die Adsorption von 4-Nitrophenol begünstigen, b) die sphärischen Goldnanopartikel in der Mischung aus Goldnanostäbchen und sphärischen Goldnanopartikeln sind der eigentliche Katalysator, oder c) der gefundene Zusammenhang ist eine Überlagerung zweier gegenläufiger Effekte. Dabei beschreibt der Effekt a) die abnehmende Aktivität mit steigender Größe und Effekt b) kommt erst bei der Synthese von Goldnanostäbchen bzw. beim ersten Wachstumsschritt zum tragen. Die erste These wird im folgenden Kapitel besprochen, während die letzte im Kapitel 11 diskutiert wird. Die zweite Hypothese erscheint unwahrscheinlich, da die Aktivität der Nanopartikellösung nicht mit der Menge der sphärischen Goldnanopartikel korreliert. Die Aktivität müsste analog zu dem Anteil der sphärischen Partikel nach einem Abfall ab Probe d wieder ansteigen. Ein derartiger Verlauf kann jedoch nicht mit den Daten in Einklang gebracht werden.

In der Literatur gibt es kein vergleichbares Verhalten von Goldnanostäbchen in Relation zu sphärischen Goldnanopartikeln. Sönnichsen et al. veröffentlichten im Jahr 2009 eine Studie zur Synthese von Goldnanostäbchen mit einer Käfigstruktur.^[81] Sie untersuchten ebenfalls die Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol und konnten einen Zusammenhang zwischen der Stoffmenge und der Aktivität dieser Katalysatoren herstellen. Jedoch blieb die Natur der katalytisch aktiven Spezies unklar. Es ist möglich, dass die Käfigstruktur für die katalytische Umsetzung verantwortlich ist. Darüber hinaus beschäftigt sich eine kürzlich erschienene Arbeit mit der Aktivität von silberterminierten Goldnanostäbchen. Es zeigte sich, dass diese Teilchen die Reduktion von 4-Nitrophenol besonders gut beschleunigen. Den Autoren war jedoch nicht bewusst, dass die Eisen(II)-ionen, die sie während der Reduktion generieren, ein Reduktionsmittel darstellen, das 4-Nitrophenol ohne Katalysator sehr schnell umsetzen kann.^[Guo2012]

10 Einfluss der Größe des Substratmoleküls auf die Katalyse

In Kapitel 8 wurde als potentieller Einflussfaktor auf die Katalyse die Größe des Substratmoleküls vorgestellt. Goldnanopartikel können in guten Ausbeuten und kurzen Reaktionszeiten Nitrofunktionen in Aminofunktionen umwandeln. In der Einführung wurde auf die große Flexibilität der Goldnanopartikel hinsichtlich ihrer Selektivität der Reduktion von Nitrogruppen in Anwesenheit von unterschiedlichen funktionellen Gruppen hingewiesen (vgl. auch Tabelle 3.1). Wählt man Wasserstoff als Reduktionsmittel, kann die Nitrofunktion selektiv zu einer Aminofunktion in Anwesenheit von Doppelbindungen, Halogeniden und Carbonylfunktionen umgesetzt werden. Bei der Verwendung von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel ist der Gestaltungsspielraum diesbezüglich geringer. Eigene Versuche haben gezeigt, dass die Nitrofunktion bei der Verwendung stöchiometrischer Mengen von Natriumborhydrid in Gegenwart von Carbonylfunktionen selektiv zur Aminofunktion umgesetzt werden kann. Wird jedoch ein geringer Überschuss von Natriumborhydrid verwendet, erfolgt auch eine Reduktion der Carbonylfunktion. Beispielhaft konnte dies für die Reduktion von 4-Nitrobenzoesäure und 4-Nitrobenzaldehyd gezeigt werden. Die Nitrogruppe wurde erfolgreich reduziert, jedoch wurde auch die Carbonylfunktion um zwei Oxidationsstufen reduziert. Auf Grund dieser nicht zufriedenstellenden Voruntersuchungen wurde für die Untersuchung der Substratabhängigkeit auf die Verwendung substituierter Nitroaromaten verzichtet. Stattdessen wurden zwei verschieden große Nitroaromaten eingesetzt. Diese sind Nitrobenzol als kleinster Vertreter dieser Klasse und 1-Nitropyren, mit vier kondensierten Aromaten ein größerer Vertreter. Unter der Annahme der gleichen planaren Adsorptionsgeometrie, wie sie für Nitrobenzol bekannt ist, benötigt 1-Nitropyren aus geometrischen Überlegungen statt sechs Goldatomen wie es für Nitrobenzol berechnet wurde, zwölf Goldatome zur Adsorption. Dementsprechend müssten die Goldnanopartikel für eine optimale Aktivität einen um den Faktor $2 \cdot \sqrt{2}$ größeren Durchmesser besitzen, als es für Nitrobenzol der Fall ist. Das Aktivitätsmaximum für die Umsetzung von 1-Nitropyren würde dann statt bei Nanopartikeln mit einer Größe von 13 nm bei 37 nm großen Nanopartikeln und somit statt bei Set B bei Set C oder D, welche mit der Keim-Wachstumsmethode hergestellt wurden, auftreten. Eine drastischere und besser messbare Verschiebung würde es beim Vergleich von Nitromethan und 1-Nitropyren geben. Jedoch ist neben der schlechteren Handhabung von Nitromethan auch dessen UV-Vis-Absorption bei 195 nm^[Taylor2004] mit dem gewählten Aufbau schwierig und nur unter Verlust von Zeitauflösung und damit Empfindlichkeit zu messen. Die Absorption von 1-Nitropyren und Nitrobenzol als Substrate lassen sich hingegen gut mittels der UV-Vis-Spektroskopie bestimmen.

Ebenso ist der Reaktionsumsatz der Nitrofunktion zur Aminofunktion mittels der UV-Vis-Spektroskopie sehr gut zu verfolgen. Das Absorptionsmaximum von Nitrobenzol liegt bei 270 nm. Das Absorptionsspektrum von 1-Nitropyren besteht aus drei Maxima bei 375 nm, 320 nm und 275 nm. Im Unterschied zu den katalytischen Experimenten mit 4-Nitrophenol wurden die katalytischen Reduktionen von Nitrobenzol und 1-Nitropyren auf Grund ihrer schlechten Wasserlöslichkeit, in Acetonitril durchgeführt. Die wässrige NaBH_4 -Lösung und die wässrige Goldnanopartikellösung sind problemlos mit Acetonitril mischbar. Als Katalysatorsystem wurden die Goldnanopartikel, die nach der modifizierten Keim-Wachstumsmethode synthetisiert wurden, verwendet. Damit ist eine größtmögliche Vergleichbarkeit zu den Ergebnissen der Umsetzung von 4-Nitrophenol gewährleistet.

10.1 Nitrobenzol

Die katalytische Hydrierung von Nitrobenzol wurde an zahlreichen Katalysatorsystemen untersucht (vgl. Tabelle 3.1). Häufig werden dafür trägerfixierte Systeme genutzt. Allen gemein ist, dass Goldnanopartikel Nitrobenzol in sehr guten Ausbeuten und mit einer hohen Selektivität katalytisch zu Anilin reduzieren. Die UV-Vis-Absorptionsbanden von Nitrobenzol, *N*-Phenylhydroxylamin und Anilin liegen im Bereich von 240 bis 280 nm und sind somit mit einer hohen Empfindlichkeit und Zeitauflösung messbar (vgl. Abbildung 10.1). Interessant ist außerdem, dass – im Gegensatz zu den Ergebnissen von 4-Nitrophenol – mit *N*-Phenylhydroxylamin ein Zwischenprodukt identifiziert werden konnte 10.3. Die Identifizierung erfolgte mittels Vergleich der Absorptionsbande mit Literaturdaten von *N*-Phenylhydroxylamin.^[Bartrecki1966] Eine genaue mechanistische Beleuchtung der Nitrogruppenumwandlung findet in Kapitel 13 statt.

Die Auswertung des zeitlichen Reaktionsverlaufs konnte in diesem Fall an drei Banden der Absorptionsspektren erfolgen. Die Zunahme der Bandenintensität bei 240 nm über die gesamte Zeit zeigte die Bildung von Anilin an während die Bande bei 270 nm dem Edukt zugeordnet werden konnte. Der zeitliche Verlauf der Bandenintensität bei 277 nm sprach darüber hinaus für die Bildung von Zwischenprodukten. Aus der logarithmischen Auftragung der normierten Absorption über die Zeit in Abbildung 10.2 ist auf Grund des linearen Verlaufs klar zu erkennen, dass beide Reaktionsschritte nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung ablaufen. Die Absorptionsintensität bei 270 nm und bei 277 nm nimmt zunächst zu. Bei letzterem ist der Anstieg jedoch viermal so hoch. Dass die Intensität der Bande bei 270 nm ebenfalls ansteigt, liegt an der Überlagerung der Banden des Edukts und des Zwischenprodukts. Ein Abstand der Absorptionsmaxima von 7 nm ist bei einer Halbwertbreite der Absorptionsbanden von 60 nm zu klein, um beide Substanzkonzentrationen getrennt verfolgen zu können. Die abfallende Intensität der Bande bei 240 nm am Beginn der Reaktion ist auf das selbe Phänomen zurückzuführen. Die Geschwindigkeit der Bildung von *N*-Phenylhydroxylamin kann jedoch sehr gut aus dem Anstieg der Intensität der Bande bei 277 nm ermittelt werden.

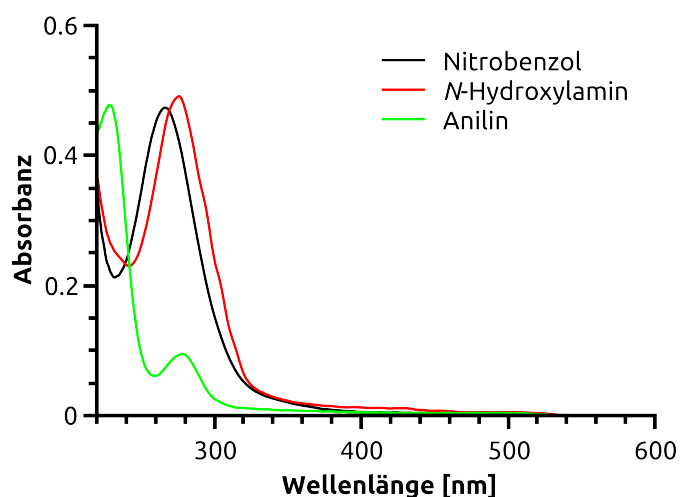


Abbildung 10.1: UV-Vis-Spektren der von Nitrobenzol, *N*-Phenylhydroxylamin und Anilin: Die Absorption von Nitrobenzol liegt bei 270 nm, von *N*-Phenylhydroxylamin bei 277 nm und von Anilin bei 240 nm.

Die Geschwindigkeitskonstante für den 2-Elektronenschritt kann zum einen aus dem Intensitätsverlust der Bande bei 277 nm und zum anderen aus dem Intensitätsanstieg der Bande bei 240 nm gewonnen werden. Beide Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung und stützen zusätzlich die Hypothese, dass die Reaktion über einen 4-Elektronen- sowie einem 2-Elektronenschritt abläuft. Interessant ist auch, dass eine merkliche Produktbildung erst dann zu verzeichnen war, als die Bande bei 277 nm ihr Maximum der Intensität erreicht hatte, also als die höchste Konzentration an *N*-Phenylhydroxylamin in der Lösung vorlag. Dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, dass im ersten Schritt *N*-Phenylhydroxylamin gebildet wurde und dieses in einem zweiten, anschließenden Schritt zum Produkt Anilin weiter reagiert. Zuerst erfolgt folglich eine Reduktion von Nitrobenzol an der Oberfläche des Katalysators zum *N*-Phenylhydroxylamin. Dieser 4-Elektronenschritt ist im Verhältnis zu dem folgenden 2-Elektronenschritt schnell. *N*-Phenylhydroxylamin muss nach der Bildung von der Oberfläche desorbieren und dann für die weitere Reaktion reabsorbieren. Eine Desorption von *N*-Phenylhydroxylamin ist deshalb notwendig, weil das Zwischenprodukt ansonsten nicht in der Lösung mittels der UV-Vis-Spektroskopie detektierbar wäre. Die UV-Vis-Bande von Nitrobenzol hat ein Maximum bei 270 nm. Dieses verschiebt sich bei Zugabe der Goldnanopartikel in Anwesenheit von Natriumborhydrid rasch auf 277 nm. Ohne die Anwesenheit eines Reduktionsmittels verharrte die Absorptionsbande bei 270 nm, weshalb der Einfluss der Goldnanopartikel auf die Lage der Absorption von 4-Nitrophenol ausgeschlossen werden kann. Die Bildung von *N*-Phenylhydroxylamin als Nebenprodukt scheint unwahrscheinlich, da dessen Anwesenheit am Reaktionsende nicht mehr detektierbar war. Ebenso ist eine Disproportionierung von *N*-Phenylhydroxylamin durch Bildung von Nitrosobenzol und

Anilin an Hand der UV-Vis-Ergebnisse unwahrscheinlich. Nitrosobenzol absorbiert bei 282 und 305 nm, kann aber zu keinem Zeitpunkt der Reaktion nachgewiesen werden. [Nunez-Vergara2000]

Vergleicht man die die Bildungsgeschwindigkeit von *N*-Phenylhydroxylamin bei der

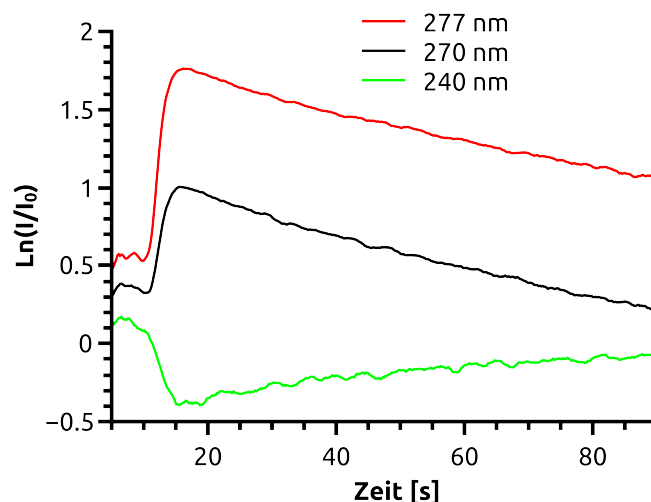


Abbildung 10.2: Logarithmische Auftragung der normierten Intensität über die Zeit für die Absorptionsbanden bei 240 nm, 270 nm und 277 nm: Alle Reaktionsschritte verlaufen nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung, da ein linearer Verlauf gefunden wurden. Der Anstieg der Intensität bei 240 nm erfolgte erst, nachdem die Intensität der Bande bei 277 nm ihr Maximum erreicht hatte.

Verwendung unterschiedlich großer Goldnanopartikel fällt auf, dass es starke Unterschiede bei der Länge der Induktionsperiode für die Bildung des Zwischenproduktes gibt. Die Induktionsperiode war für die Goldkeime und die Goldnanopartikel in Set A und B kurz. Sie war am kürzesten bei der Verwendung von 13 nm großen Goldnanopartikeln und mit 1 bis 2 s nahezu nicht als solche zu erkennen. Bei der Verwendung von Set C als Katalysator verlängerte sich die Induktionsperiode auf 50 s und bei Set D auf 430 s (vgl. Abbildung 10.4). Die Induktionszeiten korrelieren mit der Geschwindigkeit der Intensitätsabnahme des Signals bei 277 nm. Eine kurze Induktionsperiode bei Set B ist verbunden mit einer schnellen Umsetzung. Vergleicht man die Bildungsgeschwindigkeiten von Anilin an Hand der Absorptionsbande bei 240 nm (siehe Abbildung 10.5), ist der Aktivitätsverlauf der Gesamtreaktion hinsichtlich der Partikelgröße ähnlich zu dem Verlauf des 4-Elektronenschrittes. Bei letzterem ist jedoch das Aktivitätsmaximum bei einem Durchmesser von 13 nm nicht so stark ausgeprägt. Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt im geringeren Maße von der Größe der Goldnanopartikel ab.

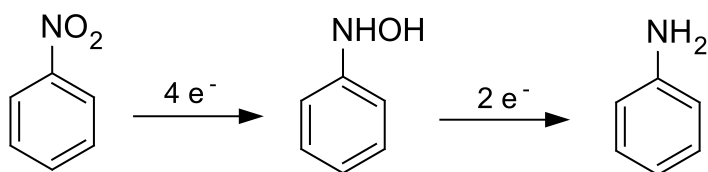


Abbildung 10.3: Formales Reaktionsschema des 4+2-Elektronenmechanismus' für die Reduktion von Nitrobenzol: Nitrobenzol wird im ersten Schritt um vier Oxidationsstufen zu *N*-Phenylhydroxylamin reduziert und anschließend in einem 2-Elektronenschritt zu Anilin umgesetzt. Beide Schritte werden durch Goldnanopartikel katalysiert. Als Reduktionsmittel dient Natriumborhydrid.

Vergleich der Ergebnisse mit den Erkenntnissen aus der 4-Nitrophenolreduktion

Der Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten bei der Umsetzung von Nitrobenzol hinsichtlich der eingesetzten der Goldnanopartikelgröße ist ähnlich zu dem Verlauf, welcher für 4-Nitrophenol gefunden wurde. Die Goldkeime katalysierten den 4-Elektronenschritt mit einer Umsatzrate von 0.1 s^{-1} und den 2-Elektronenschritt mit 0.05 s^{-1} . Es ist gut in Abbildung 10.6 zu erkennen, dass die erste Reaktion fünfmal schneller abläuft als die Folgereaktion. Vergleicht man die Werte mit den Ergebnissen aus der 4-Nitrophenol-Umsetzung, muss beachtet werden, dass ein dreimal höheres Volumen an Partikeln verwendet und die Reaktion in Acetonitril durchgeführt wurde. Bezieht man den ersten Fakt mit ein, ist die katalytische Aktivität bei der Umsetzung von Nitrobenzol zu *N*-Phenylhydroxylamin etwa 2.5 mal schneller und bei der Umsetzung von *N*-Phenylhydroxylamin zu Anilin etwa gleich schnell. Bei der Verwendung von größeren Goldnanopartikeln (Set A und B) steigt deren Aktivität wie bei den Ergebnissen von 4-Nitrophenol an und erreicht mit 0.2 s^{-1} bei der Verwendung von 13 nm großen Nanopartikeln für den 4-Elektronenschritt das Maximum. Interessant ist, dass der Verlauf der katalytischen Aktivität von den 2-Elektronenschritt ähnlich, aber nicht so stark ausgeprägt ist.

Der Anstieg der katalytischen Aktivität bei der Verwendung von Nanopartikel aus Set B im Vergleich zu Set A ist für den 4-Elektronenschritt nur halb und für den 2-Elektronenschritt nur zweidrittel so stark wie bei, 4-Nitrophenol ausgeprägt. Auch der Aktivitätsabfall von Set B auf Set C und D ist geringer. Die Vergleichbarkeit der Systeme 4-Nitrophenol und 4-Aminophenol scheint somit relativ schwierig, weil andere Faktoren neben dem Substrateinfluss die katalytische Aktivität beeinflussen. Es lässt sich daher schlussfolgern, dass die Abwesenheit der Hydroxylfunktion zwar einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion hat, dass aber der generelle

Aktivitätsverlauf hinsichtlich der Größenabhängigkeit dem Befund zu 4-Nitrophenol folgt. Außerdem kann aus dem Modell der zwei Reaktionsschritte abgeleitet werden, dass im Falle der 4-Nitrophenolreduktion im wesentlichen der zwei Elektronenschritt beobachtet wurde. Näheres zum Reduktionsmechanismus wird in Kapitel 13 besprochen.

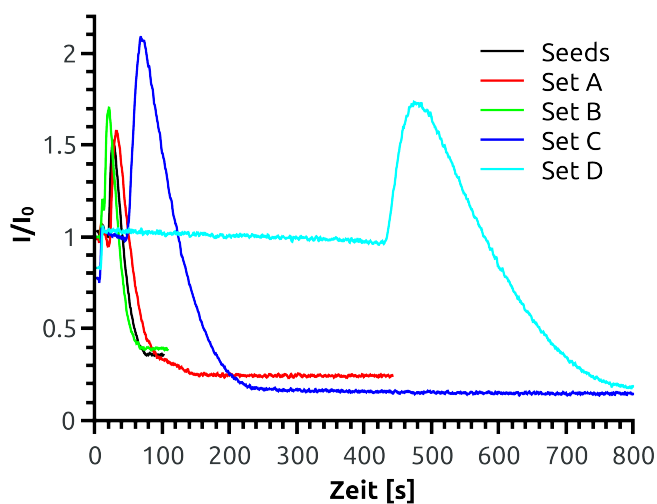


Abbildung 10.4: Zeitlicher Verlauf der normierten Intensität der Bande bei 277 nm für unterschiedlichen große Goldnanopartikel als Katalysatoren: Je kleiner die Goldnanopartikel sind, desto kürzer ist die Induktionsperiode und die Gesamtreaktionszeit. Bei Verwendung von Set B wird die Bande bei 277 nm am schnellsten, bei Set D am langsamsten gebildet.

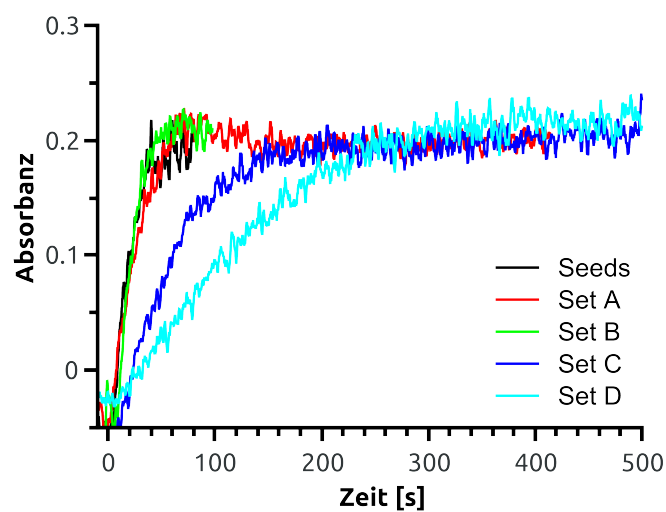


Abbildung 10.5: Zeitlicher Verlauf der Intensität der Bande bei 240 nm (Anilin) für unterschiedlich große Goldnanopartikel als Katalysatoren: Eine Induktionsperiode ist nicht zu verzeichnen. Bei der Verwendung von Set B wird die Bande bei 240 nm am schnellsten und bei Set D am langsamsten gebildet. Die Geschwindigkeitsunterschiede sind für die Bildung von Anilin durch den 2-Elektronenschritt wesentlich geringer als bei der Bildung von *N*-Phenylhydroxylamin durch den 4-Elektronenreduktionsschritt.

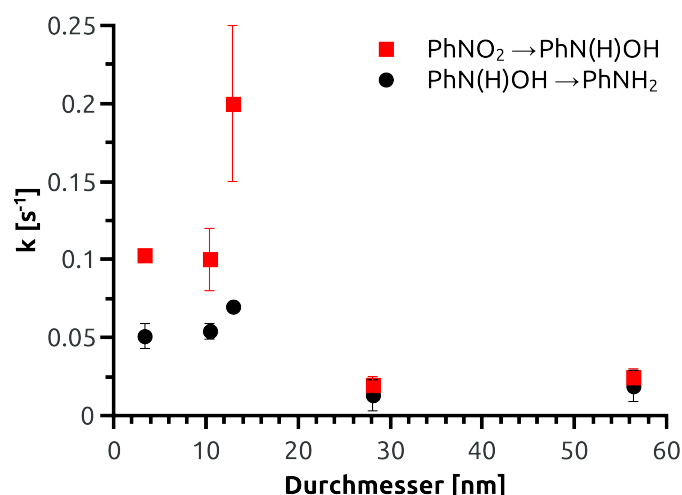


Abbildung 10.6: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten für den 4- und den 2-Elektronenschritt in Abhängigkeit von der Goldnanopartikelgröße: Das Aktivitätsmaximum liegt bei 13 nm großen Nanopartikeln, was mit den Ergebnissen aus der 4-Nitrophenol-Umsetzung korreliert. Die größenabhängige Aktivitätssteigerung des 2-Elektronenschritts ist wesentlich geringer.

10.2 1-Nitropyren

Als zweites Substrat zur Untersuchung des Substrateinflusses auf die Katalyse wurde das größere 1-Nitropyren gewählt. Die Umsetzung von 1-Nitropyren gelang vergleichbar gut mit den Goldnanopartikeln, welche mit der Keim-Wachstumsmethode hergestellt wurden, entsprechend gut wie Nitrobenzol oder -phenol. Alle fünf Partikelgrößen wurden hinsichtlich der katalytischen Aktivität untersucht. Um die Vergleichbarkeit zu erhöhen, wurden Goldnanopartikel der selben Charge verwendet. Betrachtet man das UV-Vis-Spektrum von 1-Nitropyren in Acetonitril, so fällt auf, dass auf Grund des größeren π -Systems die Absorption von 1-Nitropyren im UV-Vis-Bereich bathochrom verschoben und das gesamte Absorptionsspektrum komplexer ist. Im beobachteten Bereich gibt es zwei Absorptionsmaxima bei 295 und 400 nm. Im Verlauf der Reaktion wurde ein komplexes Absorptionsspektrum von 250 bis 400 nm mit drei Maxima bei 300, 375 und 400 nm detektiert, wobei das Spektrum des Zwischenprodukts von Edukt- und Produktbeträgen überlagert wurde (vgl. Abbildung 10.7). Das Produktspektrum zeigte eine sehr hohe Übereinstimmung zu den literaturbekannten Spektren von 1-Aminopyren.^[Nishikiori2010] Dieses wird dominiert von zwei Absorptionsmaxima bei 275 und 350 nm. Letzteres hat zwei kleine Schultern bei 380 und 390 nm.

In einem Blindversuch wurde nachgewiesen, dass ohne Goldkatalysatoren die Reaktion nicht unter den gewählten Bedingungen abläuft. Es ist allerdings bekannt,

dass in einer basischen Dimethylsulfoxid-Lösung 1-Nitropyren zum entsprechenden Azopyren und dessen Analoga ohne Katalysator mit Natriumborhydrid umgesetzt wird.^[Hutchins1971] Die Bildung von Azopyren kann bei den eigenen Experimenten jedoch auf Grund der UV-Vis-Spektren ausgeschlossen werden. Es zeigte sich aber, dass die Reoxidation von 1-Aminopyren zu 1-Nitropyren in Anwesenheit der Goldnanopartikel innerhalb eines Zeitraums von 10 bis 30 min stattfand. Die Geschwindigkeit der Rückreaktion hing dabei zum einen von der Aktivität des Katalysators und zum anderen von der Menge des gelösten Sauerstoffs ab. Eine starke Durchmischung oder die Zufuhr von Luftsauerstoff beschleunigte die Rückreaktion erheblich. Infolge der Reoxidation konnten auch Azopyren-Derivate im UV-Vis-Spektrum durch Vergleich mit Literaturdaten nachgewiesen werden. Auf diese Ergebnisse wird jedoch in dieser Arbeit nicht eingegangen, sie seien nur für den geneigten Leser erwähnt.

Der Verlauf der Reduktion kann analog zu den Ergebnissen von Nitrobenzol be-

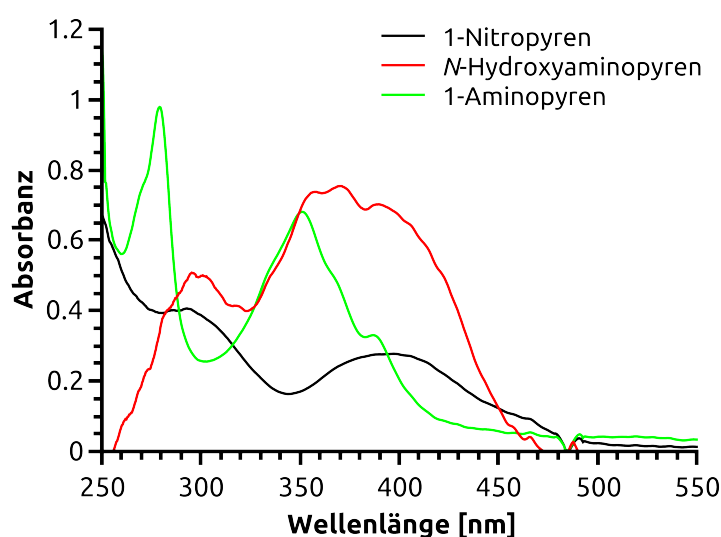


Abbildung 10.7: UV-Vis-Spektren von 1-Nitropyren, *N*-Pyrenylhydroxylamin und 1-Aminopyren: Die Absorptionsmaxima von 1-Nitropyren liegen bei 295 nm und 400 nm, von *N*-Pyrenylhydroxylamin bei 300 nm, 375 nm und 400 nm und von 1-Aminopyren bei 275 nm und 350 nm.

schrieben werden. Im ersten Schritt wurde durch den Übertrag von vier Elektronen *N*-Pyrenylhydroxylamin als Zwischenprodukt erhalten (vgl. auch Abbildung 10.9). Diese Umsetzung war schnell. Demgegenüber benötigte der zweite Reduktionsschritt erheblich länger. Die Intensität bzw. die Konzentration des nicht adsorbierten Zwischenprodukts ist relativ gering, was darauf schließen lässt, dass der Reaktionsverlauf durch den 2-Elektronenschritt dominiert wird (vgl. Kapitel 13). Die Umsetzung mit den Goldnanopartikelkeimen von 1-Nitropyren im Vergleich zu Nitrobenzol ist für den 2-Elektronenschritt mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 0.05 s^{-1} vergleichbar schnell und für den 4-Elektronenschritt Faktor zwei langsamer (siehe Abbildung

10.12). Anschließend steigt wie bei Nitrobenzol und 4-Nitrophenol die Aktivität an und erreicht bei der Verwendung von Goldnanopartikeln des Set B ihr Maximum. Die Geschwindigkeit der Darstellung des *N*-Hydroxylamin-Derivats ist dabei mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 0.33 s^{-1} um 50 % höher als für Nitrobenzol. Die Aktivität fällt anschließend für beide Reduktionsschritte auf vergleichbare Werte wie beim Nitrobenzol ab. Mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 0.02 s^{-1} und 0.018 s^{-1} erreicht sie bei Verwendung von Goldnanopartikeln mit einer Größe von 56 nm ihr Minimum. Dieser Sachverhalt überrascht in der Hinsicht, dass zunächst angenommen wurde, dass größere Nanopartikel die Umsetzung von größeren Substraten auf Grund der Oberflächenwechselwirkung besser katalysieren. Unterschiedlich große Substratmoleküle benötigen dementsprechend keine auf ihre Größe angepassten Nanopartikel als Katalysatoren. Andere Effekte wie die Menge der Ecken, Kanten und Stufen bestimmen hingegen die Aktivität eines Katalysators.

Die Induktionsperiodenlängen verhielten sich analog zu den Ergebnissen aus der Reduktion von Nitrobenzol. Je größer die Geschwindigkeitskonstante der Umsetzung und damit je höher die Aktivität der Goldnanopartikel war, desto kürzer war die Induktionsperiode (siehe Abbildung 10.10). Bei den Goldkeimen, Set A und Set B waren die Induktionsperioden zwischen 1 und 5 s lang. Die Induktionsperiode verlängerte sich beim Übergang zu den Goldnanopartikeln in Set C und D auf 600 s. Für die Daten der Geschwindigkeitskonstanten des 2-Elektronenschrittes sieht das Bild ebenfalls ähnlich aus (siehe Abbildung 10.11). Der 2-Elektronenschritt war wesentlich weniger abhängig von der Größe der Goldnanopartikel. Die Reaktion kann auch so verstanden werden, dass die Goldnanopartikelgröße vor allem den 4-Elektronenreduktionsschritt beeinflusst und der 2-Elektronenschritt im wesentlichen durch die Veränderung der Zwischenproduktkonzentration in seiner Geschwindigkeit verändert wird. In Kapitel 13, das mechanistische Betrachtungen beinhaltet, wird dieser Aspekt wieder aufgegriffen und näher beleuchtet.

Der Mechanismus verläuft auch hier über einen zweistufigen Prozess. Die Lebensdauer von freiem *N*-Pyrenylhydroxylamin ist allerdings kürzer, was mit der allgemein erhöhten Aktivität begründet werden kann. Dem einher geht eine schnelle Umwandlung des Hydroxylamin-Derivats zu 1-Aminopyren. Betrachtet man den zeitlichen Intensitätsverlauf der Absorption bei 410 nm, fallen zwei Bereiche auf (vgl. Abbildung 10.8). Zuerst ist ein relativ flacher linearer Bereich zu beobachten, welcher auf einen Reaktionsmechanismus pseudo-erster Ordnung hindeutet, gefolgt von einem steileren, zum Ende der Reaktion auslaufenden Abschnitt, der zumindest am Beginn der Reaktion mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung beschrieben werden kann. Die Entstehung der Bande bei 275 nm und somit die Bildung von *N*-Pyrenylhydroxylamin findet zeitgleich zum zweiten Abfall der Intensität bei 410 nm statt. Es ist weiterhin zu erkennen, dass eine merkliche Bildung von 1-Aminopyren erst erfolgt, wenn die Bildung des *N*-Pyrenylhydroxylamins seinen Höhepunkt erreicht hat. Damit wurde auch für 1-Nitropyren das Zwei-Stufen-Reaktionsmodell nachgewiesen.

Insgesamt kann gefolgert werden, dass die Größe des Substratmoleküls keinen Einfluss auf die Aktivität der Nanopartikel hat. Vielmehr wird die Aktivität durch die Größe der Nanopartikel beeinflusst. Weiterhin konnte auch nicht festgestellt werden, dass

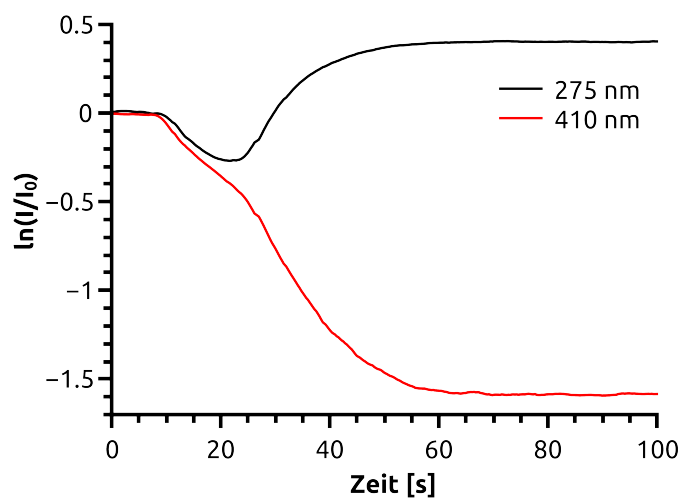


Abbildung 10.8: Logarithmische Auftragung der normierten Intensität der Bande bei 350 (1-Aminopyren) und 410 nm (1-Nitropyren) über die Zeit: Alle Reaktionsschritte verlaufen nach einem Reaktionsmechanismus pseudo-erster Ordnung, da ein linearer Verlauf gefunden wurde. Der Anstieg des Graphen für die Absorption bei 275 nm erfolgt erst, nachdem der ersten Reaktionsschritt abgeschlossen ist. Gleichzeitig nimmt der Abfall des Graphen für die Bande bei 410 nm zu.

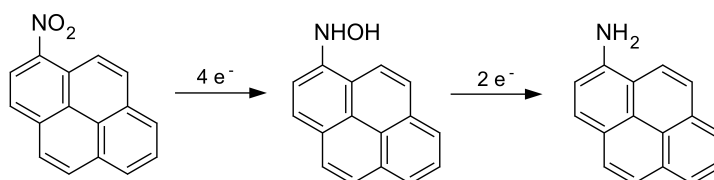


Abbildung 10.9: Formale Reaktionsgleichung des 4+2-Elektronenmechanismus' für die Reduktion von 1-Nitropyren: Im ersten Schritt wird 1-Nitropyren um vier Oxidationsstufen zu *N*-Pyrenylhydroxylamin reduziert, welches anschließend in einem 2-Elektronenschritt zu 1-Aminopyren umgesetzt wird. Beide Schritte werden durch Goldnanopartikel katalysiert. Als Reduktionsmittel dient Natriumborhydrid.

bei der Verwendung von größeren Substraten größere Nanopartikel aktivere Katalysatoren sind. Die Geschwindigkeitskonstanten für die unterschiedlichen Substrate unterscheiden sich zwar, aber ein Trend ist daraus nicht abzuleiten. Ein Grund könnte zum Beispiel die unterschiedliche elektronische Struktur von 1-Nitropyren und Nitrobenzol sein. Mit der Vergrößerung des aromatischen Systems sinkt die Stabilität der Nitroaromaten und damit steigt die Reaktivität der polycyclischen Aromaten. Daher kann die Beobachtung, dass 1-Nitropyren schneller als Nitrobenzol umgesetzt wurde, mit der intrinsischen Reaktivität der Substrate erklärt werden und kann nicht auf Effekte bezüglich der Goldnanopartikel zurückgeführt werden.

Goldnanopartikel wurden bisher nicht für die katalytische Hydrierung von 1-Nitropyren eingesetzt, wenngleich ein gesteigertes Interesse der Industrie an der Hydrierung größerer Nitroaromaten besteht. Besonders Nitroaromaten in Dieselabgasen müssen gezielt abgebaut werden, um die Belastung der Umwelt und der Menschen zu verringern.^[Garcia-Berrios2012] 90 % der Mutagenität von Dieselabgasen wird durch 1-Nitropyren verursacht. Die Katalyse mit Goldnanopartikel kann somit zum einen wichtige Erkenntnisse liefern, um Abgase von Nitroaromaten zu reinigen und zum anderen gar als Katalysatorsystem eingesetzt werden.

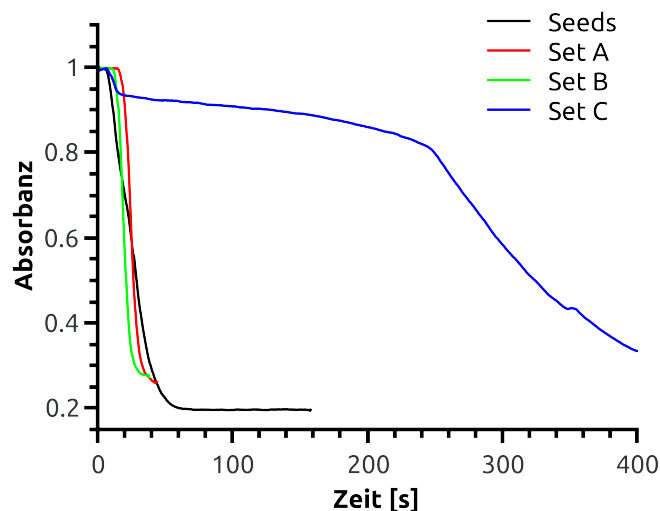


Abbildung 10.10: Zeitlicher Verlauf der normierten Intensität der Bande bei 410 nm (Absorptionsmaximum für 1-Nitropyren) für unterschiedlich große Goldnanopartikel als Katalysatoren: Je kleiner die Goldnanopartikel sind, desto kürzer ist die Induktionsperiode und die Gesamtreaktionszeit. Bei Verwendung von Set B wird die Bande bei 410 nm am schnellsten und bei Verwendung von Set C am langsamsten gebildet.

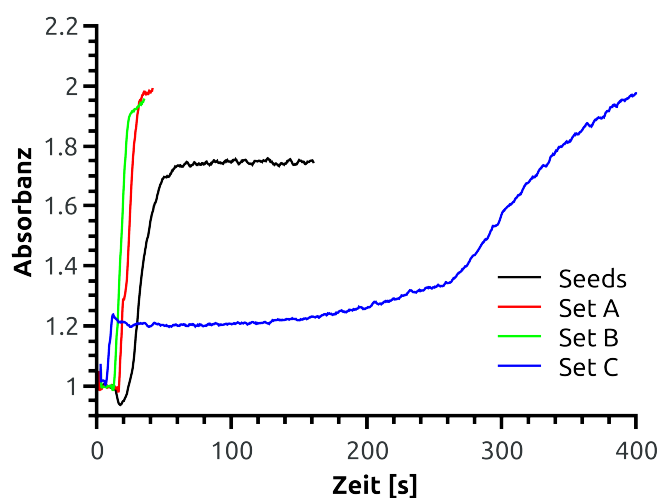


Abbildung 10.11: Zeitlicher Verlauf der normierten Intensität der Bande bei 275 nm (Absorptionsmaximum für 1-Aminopyren) für unterschiedlich große Goldnanopartikel als Katalysatoren: Bei der Verwendung von Set B wird auch hier die Bande bei 275 nm am schnellsten und Set C am langsamsten gebildet. Die Geschwindigkeitsunterschiede sind wesentlich geringer als bei dem 4-Elektronenreduktionsschritt.

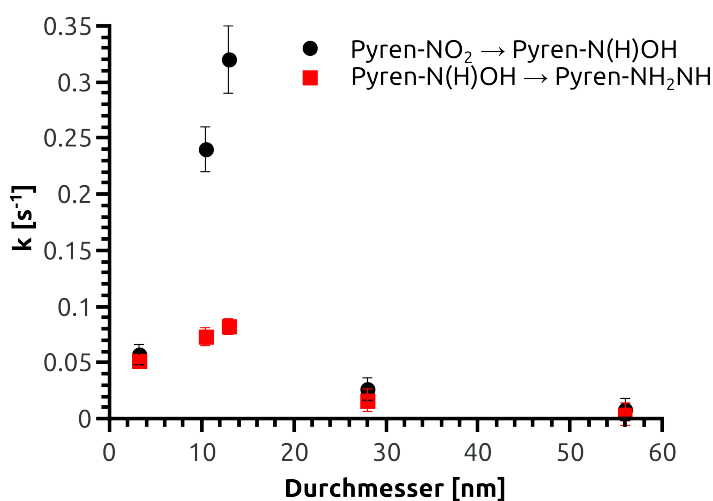


Abbildung 10.12: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten des 4- und des 2-Elektronenschrittes für unterschiedlich große Goldnanopartikel: Das Aktivitätsmaximum wird bei 13 nm großen Goldnanopartikeln erreicht, was mit den Ergebnissen aus der 4-Nitrophenol- und Nitrobenzol-Umsetzung korreliert. Die Aktivitätssteigerung des 2-Elektronenschrittes ist wesentlich geringer.

11 Einfluss der Ligandensphäre auf die Katalyse

Die Ligandenhülle ist ein weiterer Parameter, von dem in der Einführung und bei der Größenabhängigkeit postuliert wurde, dass er Einfluss auf die Aktivität in der Modellreduktion haben kann. Als Voraussetzung zur Überprüfung dieser These muss die Synthese größeneinstellbare Goldnanopartikel mit definierter Ligandenhülle liefern. Die Keim-Wachstumsmethode nach Jana und Murphy^[17] eignet sich dafür nicht, da mit dieser Methode gemischtstabilisierte Goldnanopartikel erhalten werden. Im Folgenden werden zwei Ansätze vorgestellt, die dieses Problem zu lösen versuchen. Im ersten Abschnitt werden elektrostatisch stabilisierte Goldnanopartikel in einem Größenbereich von 3.2 bis 5.2 nm und im zweiten Abschnitt Natriumcitrat-stabilisierte Goldnanopartikel mit einer Größe von 15 nm vorgestellt.

11.1 Goldnanopartikel im Größenbereich von 3.2 bis 5.2 nm

Ligandenfreie bzw. elektrostatisch stabilisierte Goldnanopartikel stellen ein besonders gutes System dar, um die Modellreduktion hinsichtlich der Größenabhängigkeit des Katalysators ohne den Einfluss von Liganden zu untersuchen. Der Nachteil dieser Partikel ist jedoch, dass sie nicht in beliebigen Größen wie bei der Keim-Wachstumsmethode hergestellt werden können. Die Größe der ligandenfreien Goldnanopartikel die mittels der Martinmethode zugänglich sind, beschränkt sich auf 3 bis 5 nm.

11.1.1 Synthese

Die Synthese der Goldnanopartikel mit der Martinmethode wurde in der Einführung beschrieben. Sie gelingt sehr gut, wenngleich sie im Verhältnis zur Keim-Wachstumsmethode sehr empfindlich auf Veränderungen der Edukte reagiert. Kleine pH-Wertschwankungen führen zur Aggregation der Goldnanopartikel. Die Synthesevorschrift wurde von Martin et al.^[20] übernommen. Bei Zugabe des Reduktionsmittels stellte sich rasch eine braune Farbe der Lösung ein, welche nach 30 bis 60 s in ein intensives Rot überging. Durch Variation der NaBH_4 -Menge konnte die Größe der Nanopartikel von 3.2 bis 5.2 nm eingestellt werden. Je höher der NaBH_4 -Anteil ist, desto größer werden die Partikel. Dieser im Verhältnis zur Literatur^[7] gegenteilige Trend liegt nicht in der schnellen Reduktion des Goldprecursors begründet, da diese für alle NaBH_4 -Konzentrationen ähnlich schnell abläuft. Vielmehr ist der Grund darin zu sehen,

dass der pH-Wert in der Lösungen verändert wird, was insgesamt die Ionenstärke und damit die Stabilisierung verändert. Ein Vorteil dieser Methode ist die sehr kurze Syntheszeit. Bereits nach 30 s war die Reduktion beendet und nach weiteren 100 s konnten die Nanopartikel verwendet werden. Auf diese Weise können in kurzer Zeit größere Volumina synthetisiert oder viele Parameter variiert werden. Um das Wachstum zu beenden, wurde das überschüssige Natriumborhydrid in der Siedehitze zersetzt. Interessant ist die Veränderung der Farbe während der postpräparatorischen Erwärmung auf 98 °C: Die Farbe wechselte zunächst von rot nach violett bis schwarz und kehrte nach einer Ruhezeit von 10 bis 30 min zur intensivierten Ursprungsfarbe zurück. Es wurden insgesamt fünf Lösungen unterschiedlich großer Goldnanopartikel hergestellt, die im Folgenden Set a bis e genannt werden.

11.1.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung der Partikel aus der Martinmethode erfolgte mittels UV-Vis-Spektroskopie und AFM-Messungen. Die UV-Vis-Spektren zeigten eine sehr hohe Übereinstimmung mit den in der Literatur^[20] angegebenen Daten (Abbildung 11.2a). Der Zusatz von Natriumcitrat und CTAB veränderte die Spektren nur wenig. Mit der Rasterkraftmikroskopie wurden einzelne Proben untersucht. Sie zeigen eine homogene Verteilung und sind im Einklang mit den TEM-Aufnahmen, welche in der Literatur dargestellt wurden.^[20] Die Größe der Nanopartikel in Set a konnte mittels der rasterkraftmikroskopischen Auswertung zu 4 ± 1 nm bestimmt werden. Dies bestätigt den in der Literatur angegebenen Durchmesser von 3.2 nm, der sich innerhalb der Messungenauigkeit des ermittelten Wertes liegt. Darüber hinaus wurden rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an den Proben Set a und Set e mit einem Zusatz von 30 µL 0.1 M Natriumcitrat-Lösung durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Größe der Goldnanopartikel nach der Erzeugung einer Ligandenhülle aus Citrationen um die Partikel erhalten bleibt. Für Set a mit dem Natriumcitrat-Zusatz ergab sich eine Größe von 4.1 ± 0.9 nm. Sowohl eine Aggregation der Partikel, als auch die Bildung kleinerer Nanopartikel durch die Ligandenzugabe konnte ausgeschlossen werden. Mögliche Unterschiede in der katalytischen Aktivität können daher nur auf die Anwesenheit des Natriumcitrats zurückgeführt werden.

11.1.3 Katalytische Untersuchungen

Im nächsten Abschnitt werden die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen vorgestellt. Zuerst wurden die sogenannten ligandenfreien Goldnanopartikel und anschließend Goldnanopartikel mit Natriumcitrat- bzw. CTAB-Zusatz untersucht.

Katalyse ohne Ligandenzusatz

Die Partikel, welche mit der Martinmethode ohne klassische Liganden wie Natriumcitrat oder CTAB hergestellt wurden, katalysierten auf Grund ihrer geringen Größe und des einfachen Systems die Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol sehr

Tabelle 11.1: Übersicht über die Partikelgröße und deren experimentellen sowie den in der Literatur^[20] angegebenen UV-Vis-Banden.

Probe	Größe	UV-Vis-Banden	
		Literatur	Experiment
Set a	3.2 nm	502 nm	502 nm
Set b	3.8 nm	505 nm	505 nm
Set c	4.2 nm	506 nm	507 nm
Set d	4.8 nm	510 nm	509 nm
Set e	5.2 nm	514 nm	513 nm

schnell. Es trat der bereits in der Literatur^[Laoufi2011] für die CO-Oxidation beschriebene Trend auf, dass kleinere Partikel mit einer großen totalen Oberfläche aktiver als die mit 5.2 nm etwas größeren Goldnanopartikel sind. Normiert man jedoch die Aktivität der Partikel auf ihre Oberfläche, vereinheitlichen sich die katalytischen Aktivitäten. Generell liegt dann die Aktivität auf einem ähnlichen Niveau aber mit abnehmender Tendenz in Richtung großer Nanopartikel. Dies bestätigt zwar die experimentellen Daten der Literatur für kleine Systeme wie die CO-Oxidation, klärt jedoch nicht die außergewöhnliche Aktivität der Goldnanopartikel aus der Keim-Wachstumsmethode auf, deren Maximum bei 13 nm großen Nanopartikeln auftrat. Der direkte Vergleich der Aktivitäten zwischen den Partikeln der Keim-Wachstumsmethode und den der Martinmethode fällt drastischer aus. Für die Partikel in Set a wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $18 \pm 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Die Aktivität der Goldnanopartikel der Martinmethode ist im Durchschnitt 50-mal größer als der ähnlich großen Partikelkeime der Keim-Wachstumsmethode. Bei direkten Vergleich der Werte muss jedoch beachtet werden, dass das eingesetzte Volumen des Katalysators bei der Martinmethode um den Faktor 10 geringer ist. Gleichzeitig ist jedoch die Konzentration der Partikel der Martinmethode doppelt so groß. Die eingesetzte Goldstoffmenge war mit 2.5 nmol 6-mal kleiner. Theoretisch müsste die Aktivität der Partikel der Martinmethode nur ein Sechstel der Aktivität der Goldnanopartikelkeime der Keim-Wachstumsmethode sein. Dementsprechend ist die Steigerung sehr außergewöhnlich. Sie deutet darauf hin, dass Natriumcitrat einen negativen Einfluss auf die Aktivität der Goldnanopartikel bei der Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol hat. Dies ist eine bemerkenswerte Beobachtung, die zuvor in der Literatur nicht beschrieben wurde. Die Nanopartikel, welche mit der Martinmethode hergestellt wurden, stellen geeignete Systeme zur Untersuchung des Einflusses der Ligandenhülle dar, da sie lediglich über eine elektrostatische Stabilisierung verfügen.

Katalyse mit Natriumcitratzusatz

Im Folgenden wird untersucht, ob die Ligandenhülle einen negativen Einfluss auf die Modellreduktion besitzt. Als potentiell negativ auf die Katalyse wirkender Ligand wurde Natriumcitrat erkannt, welches eines der gängigsten Stabilisierungsreagenzi-

Tabelle 11.2: Übersicht über die Geschwindigkeitskonstanten bei der Umsetzung mit kleinen Goldnanopartikeln.

	Geschwindigkeitskonstante	norm. Geschwindigkeitskonstante
Set a	$18 \pm 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1.88 \pm 0.01 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$
Set b	$15 \pm 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1.84 \pm 0.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$
Set c	$11.5 \pm 0.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1.58 \pm 0.09 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$
Set d	$7 \pm 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1.10 \pm 0.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$
Set e	$5 \pm 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$0.85 \pm 0.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

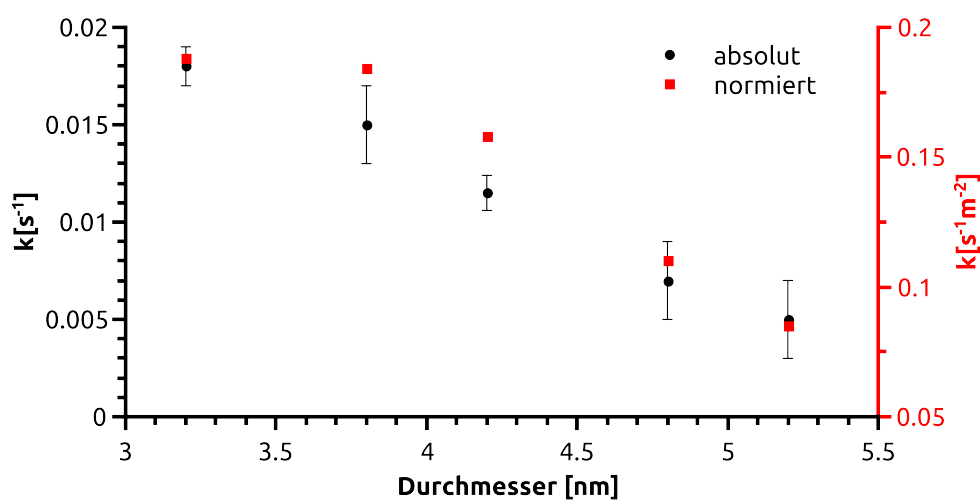


Abbildung 11.1: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei der Reduktion von 4-Nitrophenol mit Goldnanopartikel, die mit der Martinmethode gewonnen wurden, in Abhängigkeit des Partikeldurchmesser.

en in der kolloidalen Synthese von Goldnanopartikeln ist. Zu den Goldnanopartikeln aus der Martinmethode (Set a bis e) wurden unterschiedliche Volumina einer 0.1 M Natriumcitratlösung gegeben. Das Volumen wurde dabei von 10 μL bis 100 μL variiert. Bei einigen Goldnanopartikellösungen trat eine Aggregation der Partikel auf. Die Stabilität der Goldnanopartikellösungen bei Zugabe von Natriumcitrat ist in Tabelle 11.3 und 11.5 zusammengefasst. Besonders größere Goldnanopartikel werden schneller und stärker destabilisiert. Daneben existiert ein Stabilitätsminimum bei der Zugabe von 20 μL Natriumcitrat. Die UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen sollen diese Beobachtung quantifizieren.

UV-Vis-Spektroskopie

Nach der Zugabe von Natriumcitrat wurden die Proben mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. In den UV-Vis-Spektren in Abbildung 11.2b bis 11.2f ist zu erkennen, dass die Lage der neuen Plasmonenbande von der ursprünglichen Plasmonenbande nur sehr geringfügig abweicht. Einzig die Banden bei Zugabe von 20 μL Natriumcitratlösung zeigen signifikante Abweichungen. Die Daten deuten darauf hin, dass die ursprüngliche elektrostatische Stabilisierung mit Polyborsäuren als Ionen gegen eine elektrostatische Stabilisierung mit Natriumcitrat ausgetauscht wurde. Bei geringen Volumina an Natriumcitrat reicht die Konzentration von Citrationen nicht aus, eine komplette neue Ligandensphäre aufzubauen, während mit steigendem Volumen die Ligandenhülle immer mehr durch Citrationen ersetzt wird. Jedoch sind Nanopartikel mit hoher Natriumcitratkonzentration nicht langzeitstabil. Bereits nach einem Tag sind einige Proben aggregiert. Dieser Trend verstärkt sich mit zunehmender Partikelgröße und lässt auf einen negativen Einfluss der Gesamtionenstärke schließen. Somit wirken zwei Effekte auf die Stabilität der Goldnanopartikel. Zum einen bewirkt eine Erhöhung der Konzentration an Natriumcitrat eine bessere Stabilisierung durch den sterischen Anteil von Natriumcitrat und zum anderen eine Vergrößerung der Konzentration der dreiwertigen Ionen. Dies hat zur Folge, dass insgesamt zwei Stabilitätsbereiche gefunden werden können. Der erste liegt in der reinen Stabilisierung mit Polyborsäuren, bei der die Partikel quasi nackt sind und der zweite Stabilitätsbereich liegt je nach Größe bei einer Zugabe von 30 bis 75 μL einer Natriumcitratlösung, bei der die Ligandenhülle durch Natriumcitratliganden ausgetauscht ist. Bei weiterer Erhöhung der Natriumcitratkonzentration werden die kolloidalen Lösungen durch die Zunahme der Konzentration dreiwertiger Ionen wieder destabilisiert.

Reaktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mit Anwesenheit von Natriumcitrat

Zunächst wurde die Aktivität der Goldnanopartikel aus der Martinmethode ohne Ligandenzusatz untersucht. Es zeigte sich, dass mit abnehmender Partikelgröße die katalytische Aktivität bei der Reduktion steigt. Weiterhin wurden die Geschwindigkeitskonstanten auf die Größe der Oberfläche der verwendeten Goldnanopartikel normiert, um den Einfluss der sinkenden Oberflächen auszugleichen. Auch bei diesem

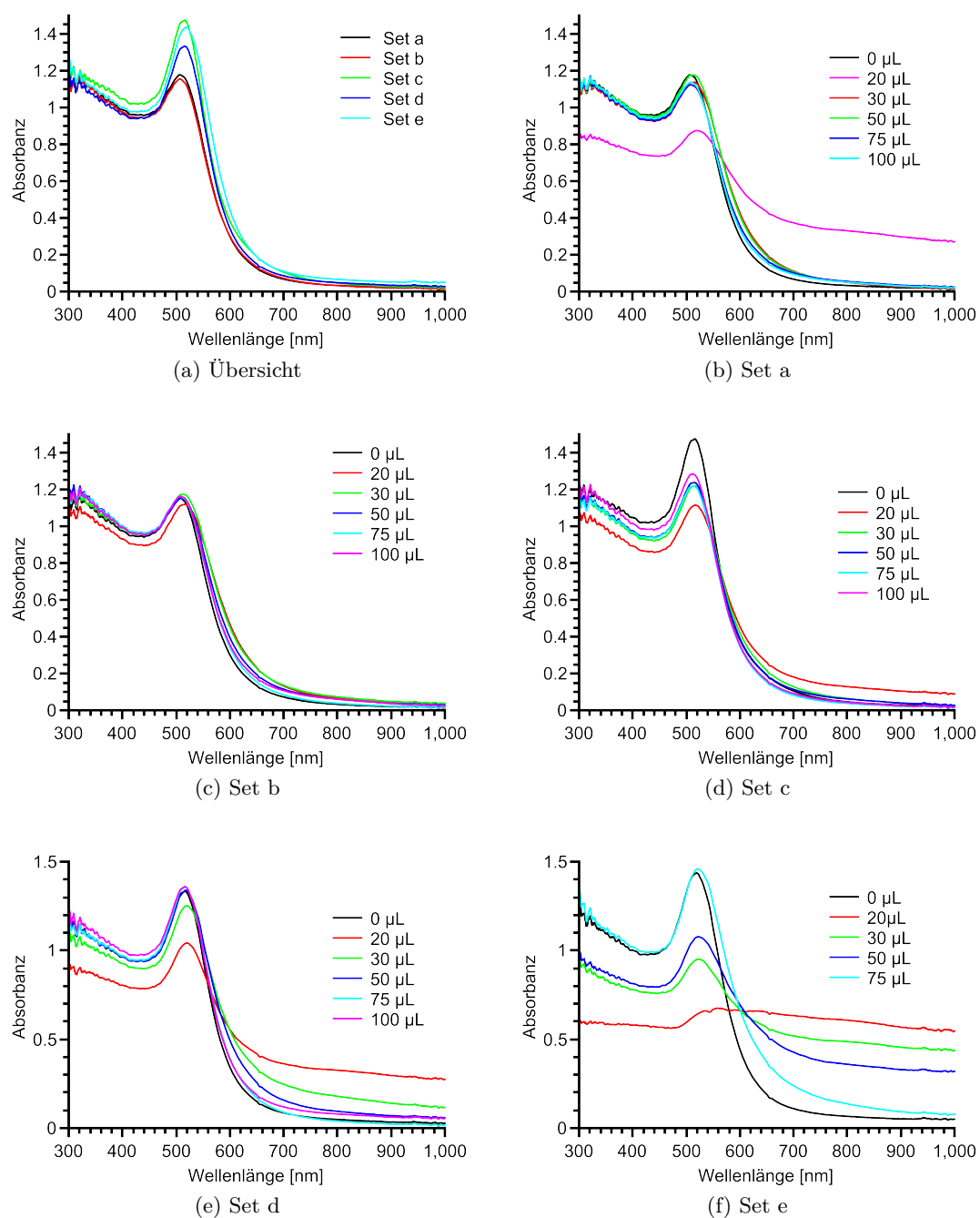


Abbildung 11.2: UV-Vis-Spektren der Goldnanopartikel aus der Martinmethode mit und ohne Zusatz von Natriumcitrat: a) Übersicht über die Plasmonenspektren der Goldnanopartikelgrößen in Set a bis e; b) bis f) Plasmonenspektren und ihre Veränderung bei Zugabe von unterschiedlichen Volumina an Natriumcitrat zu den verschiedenen Sets.

Tabelle 11.3: Übersicht über die Konzentration von Natriumcitrat nach dessen Zugabe zu den Sets a bis e.

Zugabe von Na ₃ Cit	Endkonzentration Na ₃ Cit	Stabilität
20 µL	2×10^{-4} M	instabil
30 µL	3×10^{-4} M	stabil
50 µL	5×10^{-4} M	stabil
75 µL	8×10^{-4} M	stabil
100 µL	1×10^{-3} M	kurzzeitig stabil

Tabelle 11.4: Übersicht über die Langzeitstabilität der Nanopartikellösungen nach der Zugabe von Natriumcitrat.

Zugabe von Na ₃ Cit	Set a	Set b	Set c	Set d	Set e
20 µL					
30 µL	✓	✓	✓	✓	✓
50 µL	✓	✓	✓		
75 µL	✓	✓	✓	✓	
100 µL					

Katalysatorsystem ist die Oberfläche der Goldnanopartikel der maßgebliche Faktor. Bei Nanopartikeln mit einer Größe von 5 nm spielen die sinkende Anzahl von subvalenten Goldatomen und die steigende Kristallinität zunehmend eine Rolle. Weiterhin widerlegt dieser Trend auch die These, dass die Größe des Substrats eine Rolle spielt, da der Aktivitätsverlauf dem aus der Literatur folgt, bei der CO aktiviert wurde, also ein wesentlich kleineres Substrat als 4-Nitrophenol. [Laoufi2011]

Im Weiteren wurden die stabilen Lösungen unterschiedlich großer Nanopartikel bezüglich ihrer Aktivität untersucht. Mit Zunahme der Konzentration an Natriumcitrat nimmt die Aktivität der Goldnanopartikel ab. Dies gilt für alle Größenbereiche. Beispielsweise sinkt die Umsatzrate von Nanopartikeln in Set a von einem ursprünglichen Wert von $18 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ auf einen Wert von $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ nach Zugabe von 75 µL Natriumcitratlösung. In ähnlicher Weise nimmt die Aktivität der Goldnanopartikel mit größerem Durchmesser ab. Somit kann dieser Trend als generelles Konzept betrachtet werden. In Abbildung 11.3 sind die Ergebnisse für alle betrachteten Größen und Natriumcitratkonzentrationen zusammen gefasst.

Der negative Effekt bei der Ligandenzugabe kann damit erklärt werden, dass anionische Citrationen die Katalysatoroberfläche sterisch abschirmen, so dass weniger freie Adsorptionsplätze am Katalysator vorhanden sind. Die Polyborsäuren hingegen sind sehr schwach wechselwirkende Stabilisatoren, die nicht fest gebunden sind und 4-Nitrophenolationen nicht daran hindern, zum Aktivitätszentrum zu gelangen. Außerdem kann bei Verwendung von Citrationen die direkte Umgebung der Goldnanopartikel als negativ geladen betrachtet werden. Die negative Ladung der Nitro-

phenolationen wird daher von der negativ geladenen Citrathülle abgestoßen. Damit wird die Diffusionszeit zum Partikel erhöht und somit die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion herab gesetzt. Die Reaktion kann allerdings weiterhin nicht als diffusionskontrolliert betrachtet werden. Lediglich die relative Konzentration der Nitrophenolmoleküle in der Nähe des Katalysators ist herabgesetzt. Pauschal ist damit die Gleichgewichtsreaktion der Reduktion auf die Eduktseite verschoben. Wäre die Reaktion diffusionskontrolliert, wäre der Verlauf der Aktivität in Abhängigkeit von der Temperatur nicht linear.^[41,80] Dieser lineare Verlauf konnte jedoch von einigen Arbeitsgruppen erfolgreich für die Reduktion von 4-Nitrophenol mit Citrat stabilisierten Goldnanopartikeln nachgewiesen werden.

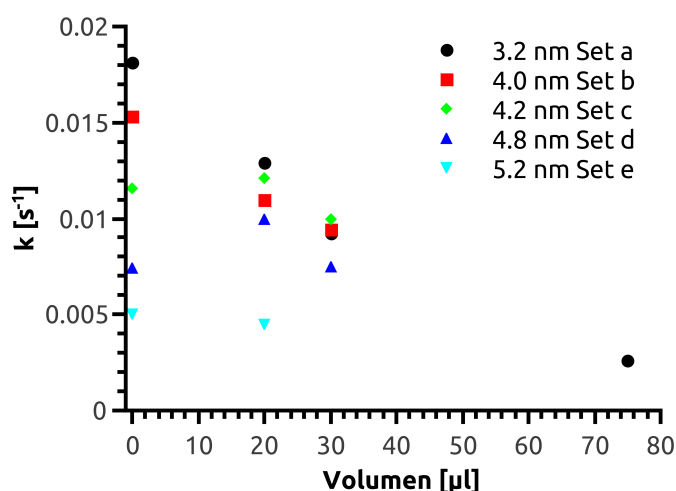


Abbildung 11.3: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten der Reduktion von 4-Nitrophenol mit Goldnanopartikel aus der Martinmethode in Abhängigkeit des zugegeben Volumen an Natriumcitrat für alle Sets.

Katalyse mit CTAB-Zusatz

Das zweite Ligandensystem, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist CTAB. Bei der Synthese der Nanopartikel nach der Keim-Wachstumsmethode kam CTAB als Ligand zum Einsatz. CTAB ist mit seinem C₁₆-Rückgrat ein stark stabilisierender Ligand. Sein stabilisierender Effekt beruht auf elektrostatischer und sterischer Stabilisierung. Für den Ligandenaustausch wurden 100 und 1000 μL einer 0.1 M CTAB-Lösung verwendet und zu 10 mL der 0.5 mM Lösung der nackten Goldnanopartikel der Martinmethode gegeben. Geringere Volumina (10 bis 100 μL) führten innerhalb eines Zeitraums von 10 min zur Aggregation und Präzipitation. Die höhere Empfindlichkeit hinsichtlich der CTAB-Zugabe liegt in der entgegengesetzten Ladung der Cetyltrimethylammonium (CTA)-Ionen-Hülle (positiv) und an der ursprünglichen negativ geladenen Stabilisierung begründet. Durch den Ausgleich der

Ladungen ist die Stabilisierung aufgehoben und die Nanopartikel aggregieren. Wird die CTAB-Konzentration erhöht, kann eine erneute Stabilisierung stattfinden. Die Beobachtung, dass bei geringeren CTAB-Konzentrationen die Stabilität abnimmt, spricht demzufolge dafür, dass CTAB auf der Oberfläche komplett ausgetauscht wurde. Betrachtet man dieses Modell, so muss die Aggregation von Nanopartikeln in dem Bereich stattfinden, bei dem der Ladungsausgleich nahezu erfolgt ist. Demzufolge müsste bei noch geringeren CTAB-Konzentrationen eine Stabilisierung wieder möglich sein. Diese Hypothese konnte durch weitere Experimente gestützt werden: Bei der Zugabe von 2 bis 10 μL einer 0.1 mM CTAB-Lösung zu Citrat-stabilisierten Goldnanopartikeln wurden stabile Nanopartikellösungen erhalten (vgl. Tabelle 11.5).

Bevor die katalytische Aktivität der CTAB-stabilisierten Nanopartikel untersucht wurde, wurde in einem Blindversuch CTAB zu einem Gemisch aus 4-Nitrophenol und NaBH_4 gegeben. Über einen Zeitraum von einer Woche zeigte sich kein Umsatz. Bei der Untersuchung der Goldnanopartikel mit CTAB-Stabilisierung stellte sich unerwarteter Weise heraus, dass für die Reduktion eine Aktivitätssteigerung um den Faktor 10 im Verhältnis zu den ligandenfreien Nanopartikeln der Martinmethode gemessen werden konnte. Die Geschwindigkeitskonstante stieg dabei auf einen Wert von $0.15 \pm 0.02 \text{ s}^{-1}$ bei einem Zusatz von 100 μL und auf $0.16 \pm 0.03 \text{ s}^{-1}$ bei einem Zusatz von 1000 μL einer 0.1 M CTAB-Lösung zu 10 mL einer 0.5 mM Goldnanopartikellösung in Set a. Bei analogen Verfahren mit den Goldnanopartikeln in Set b ergaben sich ähnliche Verbesserungen mit $0.13 \pm 0.02 \text{ s}^{-1}$ und $0.14 \pm 0.02 \text{ s}^{-1}$ für 100 μL bzw. 1000 μL einer 0.1 M CTAB-Lösung zu 10 mL der Katalysatorlösung. Bei den anderen Goldnanopartikelproben konnten keine einheitlichen Ergebnisse gewonnen werden. Anzunehmen ist, dass die kolloidale Stabilität durch den Zusatz von CTAB zu stark gestört ist und diese Partikel dadurch ihre katalytische Aktivität verloren hatten. Abgesehen von diesem Fakt ist die Verzehnfachung der katalytischen Aktivität der Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mit Goldnanopartikeln und einer CTAB-Hülle ein bisher nicht beobachtetes Phänomen. Eine solche Erkenntnis aus der Grundlagenforschung könnte im Hinblick auf eine großtechnische Anwendung interessant sein und bedürfte weiterer Untersuchungen. Daher müssen für den Ligandenaustausch stabilere und geeignete Systeme gefunden werden. Es konnte gezeigt werden, dass schwach stabilisierte Goldnanopartikel mit einer einfachen chemischen Umgebung genutzt werden können, um eine ausgetauschte Ligandensphäre um die Partikel herzustellen die in katalytischen Testreaktionen eingesetzt werden können.

11.2 Goldnanopartikel mit Natriumcitrat als Ligandensphäre und CTAB-Zusatz

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine weitere Studie bezüglich der optimalen CTAB-Konzentration als Co-Katalysator für die Reduktion von 4-Nitrophenol mit Natriumborhydrid durchgeführt. Als Katalysatorsystem wurden Goldnanopartikel aus der Natriumcitratroute genutzt. Diese wurden sowohl vor als auch nach der Funktionali-

sierung mittels TEM untersucht um Aggregationseffekte aufzuklären. Die besondere Rolle von CTAB in der Katalyse wird in diesem Kapitel näher beleuchtet.

11.2.1 Synthese und Ligandenaustausch

Die Synthese von Citrat-stabilisierten Goldnanopartikeln erfolgte nach einer Methode von Bastus.^[19] Diese gehört zu den klassischen Natriumcitrat-Methoden und eignet sich gut, um Goldnanopartikel in mittleren Größen von 15 bis 20 nm herzustellen. Die klare Natriumcitratlösung wurde zum Sieden erhitzt und Tetrachloridogoldsäurelösung als Goldprecursor hinzugegeben. Die Lösung färbte sich allmählich schwarz-violett und erreichte nach 30 min die bekannte rubinrote Farbe. Wichtig ist die Temperierung der Goldprecursurlösung, da ansonsten die Stabilität der Goldnanopartikel von Monaten auf einige Tage herabgesetzt wird. Nach Abkühlen der Lösung erfolgte die Charakterisierung, der Ligandenaustausch und die katalytischen Untersuchungen mit den neuartigen Goldnanopartikeln.

Für den Ligandenaustausch ist es wichtig, dass die neuen Liganden unter kräftigen Rühren mit anschließendem starkem Schütteln hinzugegeben werden. Für die weiteren Untersuchungen ist die Stabilität der kolloidalen Lösungen nach dem Ligandenaustausch besonders wichtig. Dazu wurde in einer Versuchsreihe die Konzentration von CTAB in der Lösung systematisch variiert. Es stellte sich heraus, dass die Stabilität bei sehr geringen und bei sehr hohen Konzentration besonders gut ist. In Abbildung 11.4 ist eine Fotografie der Lösungen gezeigt. Es ist gut das Stabilitätsminimum der Lösungen im mittleren Konzentrationsbereich zu erkennen. Außerdem wurden

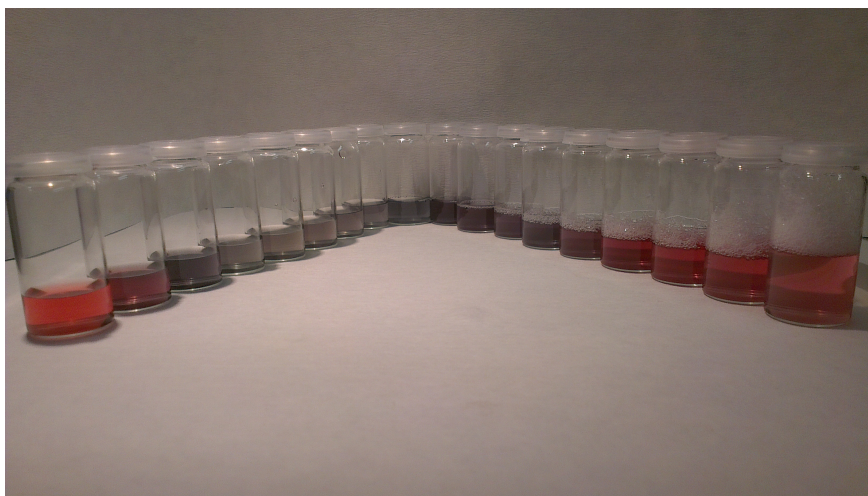


Abbildung 11.4: Fotografien ursprünglich Citrat-stabilsierter Goldnanopartikellösungen mit unterschiedlicher CTAB-Konzentration: Von links nach rechts steigt die CTAB-Konzentration von 4×10^{-8} M auf 9×10^{-4} M.

diese Proben nach einer Zeit von 5 min mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Die-

Tabelle 11.5: Übersicht über die Langzeitstabilität der Nanopartikellösungen nach der Zugabe von CTAB.

CTAB	Konz. der CTAB-Lösung	End-CTAB-Konz. der kolloidalen Lösung	Stabilität
500 μL	10 mM	$9 \times 10^{-4} \text{ M}$	✓
200 μL	10 mM	$4 \times 10^{-4} \text{ M}$	✓
100 μL	10 mM	$2 \times 10^{-4} \text{ M}$	✓
50 μL	10 mM	$1 \times 10^{-4} \text{ M}$	x
10 μL	10 mM	$4 \times 10^{-5} \text{ M}$	x
5 μL	10 mM	$2 \times 10^{-5} \text{ M}$	x
2 μL	10 mM	$1 \times 10^{-5} \text{ M}$	x
2 μL	10 mM	$4 \times 10^{-6} \text{ M}$	x
100 μL	0.1 mM	$2 \times 10^{-6} \text{ M}$	x
50 μL	0.1 mM	$1 \times 10^{-6} \text{ M}$	x
20 μL	0.1 mM	$4 \times 10^{-7} \text{ M}$	x
10 μL	0.1 mM	$2 \times 10^{-7} \text{ M}$	✓
5 μL	0.1 mM	$1 \times 10^{-7} \text{ M}$	✓
2 μL	0.1 mM	$4 \times 10^{-8} \text{ M}$	✓

se Untersuchungen bestätigten ebenso eine Instabilität bei CTAB-Konzentrationen zwischen $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ und $4 \times 10^{-7} \text{ M}$. Bei Berücksichtigung der Konzentration von Natriumcitrat mit $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ wird sichtbar, dass eine annähernd gleiche bzw. höhere Konzentration von CTAB benötigt wird, um eine stabile kolloidale Lösung mit neuen Liganden zu erhalten. Bei geringen Konzentrationen von unterhalb $2 \times 10^{-7} \text{ M}$ ist das Gleichgewicht des Ligandenaustauschs weitestgehend zurück gedrängt und die Stabilisierung erfolgt weiterhin mit Citrationen, wenngleich bei derart geringen Konzentrationen auch Wandeffekte der Gefäße eine Rolle spielen können.

In Abbildung 11.5 sind die Plasmonenspektren der einzelnen Goldnanopartikellösungen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei mittleren CTAB-Konzentrationen die Stabilität der kolloidalen Lösung aufgehoben ist und die Nanopartikel aggregiert sind. Bei größeren Konzentrationen verschiebt sich die Plasmonenbande um wenige Nanometer bathochrom, was als weiteres Indiz für einen Ligandenaustausch gewertet werden kann. Bei niedrigen Konzentration erfolgt noch kein Ligandenaustausch und die Stabilisierung der Nanopartikel erfolgt weiterhin mit Citrationen.

11.2.2 Charakterisierung

Die Goldnanopartikel, welche nach der Bastus-Methode hergestellt wurden,^[19] wurden mittels TEM hinsichtlich ihrer Größenverteilung vor und nach der Funktionalisierung untersucht (vgl. Abbildung 11.6). Alle Proben zeigten, dass Goldnanopartikel mit einer Größe von $16 \pm 1 \text{ nm}$ vorlagen. Durch den Ligandenaustausch konnte somit keine Aggregation der Partikel oder Bildung von kleinen Goldnanopartikeln beob-

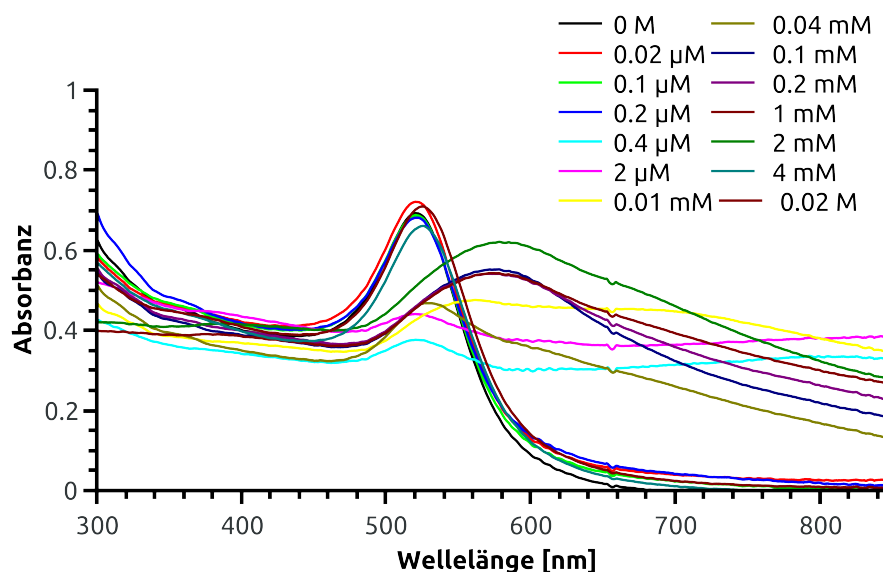


Abbildung 11.5: UV-Vis-Spektren der Goldnanopartikellösungen mit Citrat-Stabilisierung und unterschiedlichem Zusatz von CTAB.

achtet werden. Während bei mittleren Konzentrationen die Stabilität der kolloidalen Lösung nicht mehr gegeben war, kann durch einen Überschuss von CTAB eine stabile kolloidale Dispersion mit konstanter Ligandensphäre geschaffen werden. Der Ligandenaustausch der Goldnanopartikel kann dementsprechend von Polyborsäure durch Natriumcitrat und von Citrat durch CTAB erfolgen. Es lässt sich daraus eine Stabilitätsfolge der Liganden von

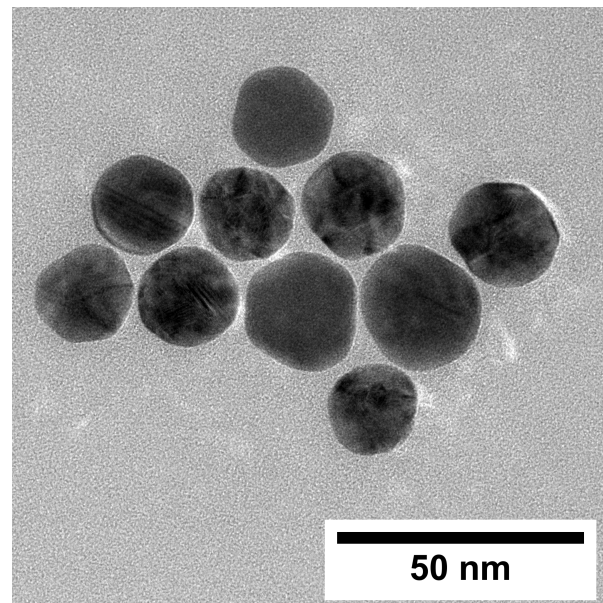


ableiten. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus der Literatur. Diese besagen, dass Citrat-stabilisierte Goldnanopartikel mit CTAB oder Thiolen funktionalisiert werden können.^[17,20] Ein weiterer wichtiger Punkt konnte mit den TEM-Aufnahmen untersucht werden, die bestätigen konnten, dass kleinere Goldnanopartikeln nicht gebildet wurden. Ebenso wurde keine neue Morphologie der Goldnanopartikel wie Dreiecke oder Kuben beobachtet. Die Änderung der Aktivität kann dementsprechend nur von der Anwesenheit von CTAB hervorgerufen sein.

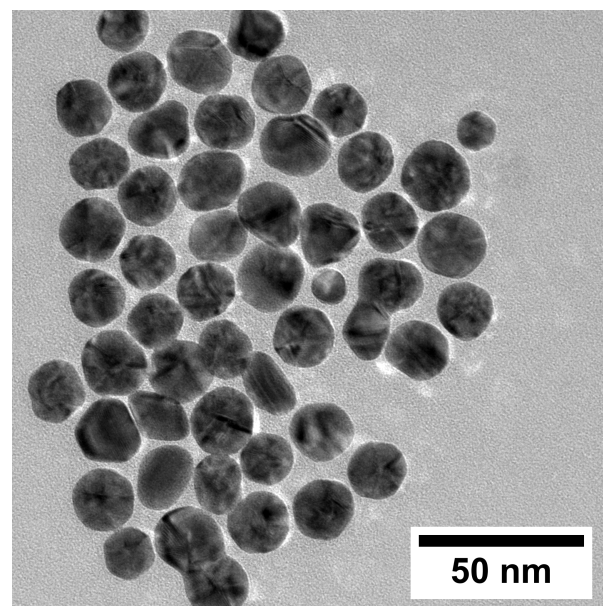
11.2.3 Katalytische Untersuchungen

Mit Goldnanopartikel nach der Martinmethode konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von CTAB die katalytische Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol um den Faktor 10 beschleunigen kann. Die Versuche wurden analog zu den vorherigen durchgeführt, sodass eine maximale Vergleichbarkeit erreicht wurde.

11.2 Goldnanopartikel mit Natriumcitrat als Ligandensphäre und CTAB-Zusatz



(a) Citrat-stabilisierte Nanopartikel



(b) CTAB stabilisierte Nanopartikel

Abbildung 11.6: TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel vor und nach der Funktionalisierung mit CTAB.

Die Reduktion wurde sowohl mit zuvor mit CTAB funktionalisierten, als auch mit einem Zusatz von CTAB, welches vorgelegt war, untersucht. Bei ausgetauschten Nanopartikeln und CTAB in der Reaktionslösung erfolgte eine Aktivitätssteigerung der Goldnanopartikel der Bastusmethode von $0.20 \pm 0.01 \text{ s}^{-1}$ auf $0.55 \pm 0.01 \text{ s}^{-1}$. Die Verdreifachung der Geschwindigkeitskonstante ist ein bisher für dieses System bei Anwesenheit von CTAB nicht untersuchtes Phänomen. Die Ligandensphäre scheint unter bestimmten Bedingungen einen wesentlich größeren Einfluss auf die Katalyse als andere Parameter haben zu können. Dies kann auch bei anderen publizierten Studien der Fall sein, wurde aber nicht als Ligandeneffekt identifiziert. Generell muss ein solcher Ligandeneinfluss neben der Oberflächengröße in Zukunft bei Arbeiten berücksichtigt werden. Hier zeigt sich wiederholt, dass die nanoskalare Katalyse am Schnittpunkt zwischen homogener und heterogener Katalyse steht und dass Konzepte aus beiden Forschungsgebieten zum Tragen kommen. Aus der heterogenen Katalyse ist das Konzept der Oberflächengröße auf Nanopartikel anwendbar, während der Einfluss der unmittelbaren Umgebung des aktiven Zentrums in Form von Liganden der homogenen Katalyse zugeordnet werden kann.

Bei weiteren Untersuchungen zeigte sich, dass eine Erhöhung der Konzentration von CTAB über den Wert von 3 mM keine weitere Aktivitätssteigerung hervorruft. Unterschreitet diese Konzentration 3 mM, fällt die Aktivität wieder auf das vorher für die reine Citratstabilisierung gefundene Maß zurück. Die Aktivitätserhöhung kann also dementsprechend durch die Konzentrationseinstellung an- und ausgeschaltet werden. CTAB wirkt als Co-Katalysator. Ein vorheriger Ligandenaustausch ist nicht nötig. Das bedeutet, dass entweder der Ligandenaustausch der Goldnanopartikel sehr schnell erfolgt oder dass der Co-Katalysator als guter Mizellenbildner kleine Reaktionsräume schafft, in denen die Katalyse schneller abläuft.

Keim-Wachstumsansatz

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Partikel des Keim-Wachstumsansatz mit CTAB gemischt. Zu 10 mL der Goldnanopartikellösungen Seeds und Set A bis D wurden jeweils 100 μL einer 0.1 M Lösung von CTAB gegeben worden. Anschließend wurden die Lösungen als Katalysatoren in der Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminphenol eingesetzt. Alle fünf untersuchten Katalysatorsysteme katalysierten diese Reaktion. Während die Proben Set B, Set C und Set D keine Aktivitätssteigerung zeigten, wurde für die Seed-Partikel und die Goldnanopartikel in Set A eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante gefunden. Für die Keime wurde eine Aktivitätssteigerung von $1 \pm 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ auf $25 \pm 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ nachgewiesen. Mit dem Faktor 25 ist dies die größte Steigerung in dieser Arbeit. Für Set A steigt die Geschwindigkeitskonstante von $2.4 \pm 0.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ auf das Vierfache, nämlich auf $10 \pm 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ an. Beim Vergleich dieses Aktivitätsverlaufs in Abhängigkeit von der Partikelgröße mit Daten aus der Literatur wurde nun wieder der klassische und allgemein erwartete Zusammenhang gefunden, dass die Aktivität mit der Oberflächengröße zunimmt, dass also kleinere Partikel aktiver sind. Die CTAB-Konzentration wurde in der Lösung soweit erhöht, dass für alle Proben vergleichbare Bedingungen herrschten. Das

11.2 Goldnanopartikel mit Natriumcitrat als Ligandensphäre und CTAB-Zusatz

Maximum der katalytischen Aktivität von 13 nm großen Nanopartikeln liegt demzufolge darin begründet, dass der Einfluss der Oberfläche und des CTABs in der Lösung überlagerten (vgl. Abbildung 11.8).

Es konnte mit diesem Experiment erstmals nachgewiesen werden, dass die Ligandensphäre einen unmittelbaren Einfluss auf die Aktivität der kolloidalen Katalysatoren hat. Die Daten können dahingehend interpretiert werden, dass CTAB zum einen direkt auf der Oberfläche eine Wirkung entfaltet, indem es einen günstigeren Übergangszustand ermöglicht. Zum anderen kann die Bildung von mizellaren Strukturen postuliert werden, die die lokale Konzentration erhöhen. Von CTAB ist bekannt, dass es Mizellen bilden kann. Ebenso ist das Konzept der Katalyse in Mikroreaktoren allgemein anerkannt.

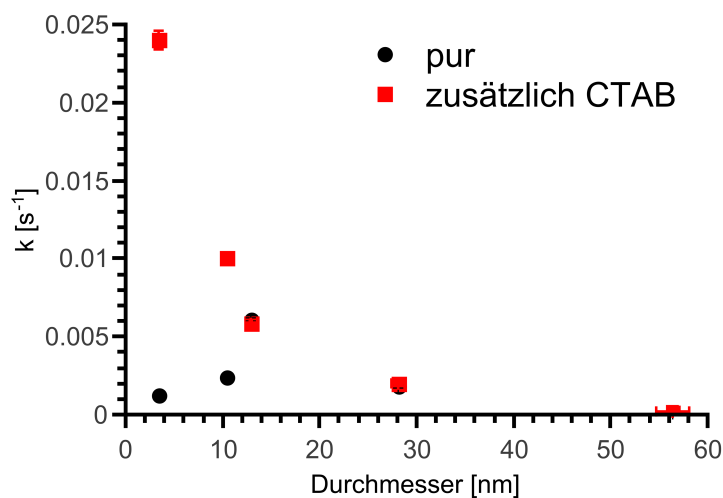


Abbildung 11.7: Darstellung der Aktivität der Goldnanopartikel, der Keimwachstumsmethode in Abhängigkeit von ihrer Größe mit und ohne Zusatz von CTAB.

Die mizellare Katalyse ist ein seit den 1980er Jahren bekanntes und von Berezin,^[Yatsimirski1971] Menger und Portnoy,^[Menger1967] sowie Bunton und Cerichelli^[Bunton1973] näher untersuchtes Phänomen. Sie liegt dann vor, wenn die hohe lokale Konzentration der Reaktanden in einer mizellaren Struktur der Hauptgrund dafür ist, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beschleunigt wird. Allen Theorien ist dabei gemein, dass die kritische Mizellenkonzentration überschritten sein muss, um einen Effekt durch die Detergenzien auszulösen. Das Modell von Berezin geht davon aus, dass es zwei Phasen gibt, nämlich die wässrige Phase und die pseudo-Phase aus den Detergenzmolekülen. Zwischen den beiden Phasen besteht ein ständiger Austausch von gelösten Substanzen, allerdings ist deren Konzentration in den mizellaren Strukturen erhöht. Die Reaktion kann in diesem Modell sowohl außerhalb der Mizelle, als auch in der

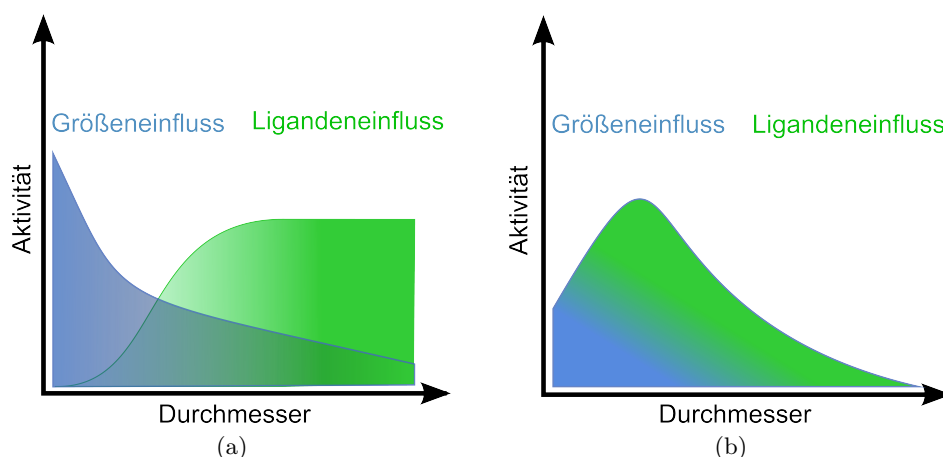


Abbildung 11.8: Schematischer Verlauf der Aktivität in Abhängigkeit der Größe der Nanopartikel als Überlagerung von Oberflächeneffekten (blau) und Ligandeneinfluss (grün). Der Einfluss der Liganden nimmt mit steigendem Durchmesser durch Erhöhung der Konzentration bis zum Erreichen einer Sättigungskonzentration zu, während die Oberflächenabhängigkeit der Katalyse einem $1/r$ -Zusammenhang folgt.

Mizelle ablaufen. Durch die lokale Erhöhung der Konzentration ist die Reaktion in der Mizelle jedoch um ein bis zwei Größenordnungen schneller als in der freien wässrigen Phase, was gut zu den eigenen Untersuchungen zum Zusatz von CTAB passt. Neben dem beschriebenen Modell der lokalen Konzentrationserhöhung existiert das von Romsted et al.^[Romsted1968] formulierte Modell des Pseudo-Ionenaustauschs, um für eine Erhöhung der Umsatzraten bei Anwesenheit von ionischen Detergenzien zu erklären. An der Oberfläche der geladenen Mizellen erfolgt ein Austausch der ursprünglichen Gegenionen durch die ionischen Form des Reaktanden. Dies führt zu einer Erhöhung der relativen Konzentration des Reaktanden an der Mizellenoberfläche.

Unter der Berücksichtigung des mizellaren Modells kann die katalytische Wirkung des CTAB wie folgt verstanden werden: Oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration bestehen mizellare Strukturen aus CTAB und es bildet sich ein Gleichgewicht von den CTAB-geschützten Goldnanopartikeln, Natriumborhydrid und 4-Nitrophenolat zwischen der wässrigen Phase und der pseudo-Phase aus. Die CTAB-Mizellen haben laut Literatur einen durchschnittlichen Durchmesser von von 10 bis 20 nm^[Ullah2007] folglich können die Goldnanopartikel mit ihrer CTAB-Schutzhülle in die mizellare Phase integriert werden. 4-Nitrophenolat sowie Natriumborhydrid besitzen eine höhere lokale Konzentration in der pseudo-Phase, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit stark ansteigt. Dies konnte sowohl für die Seeds der Keim-Wachstumsmethode, die Partikel der Martinmethode, als auch für die Goldnanostäbchen gezeigt werden. Das Aktivitätsmaximum bei Partikeln mit einer Größe von

13 nm ist dementsprechend eine Überlagerung aus dem Effekt der abnehmenden totalen Oberfläche und der beschleunigenden Wirkung der mizellaren Co-Katalyse von CTAB, da berücksichtigt werden muss, dass bei Set D die Konzentration als bei Set A oder den Keimen (vgl. Abbildung 11.8).

Zur Überprüfung der mizellaren Katalyse-These wurden weitere Detergenzien bzw. Stabilisatormoleküle für Goldnanopartikel sowie eine andere Testreaktion nämlich die katalytische Hydrierung von Kaliumhexacyanoferrat(III) untersucht.

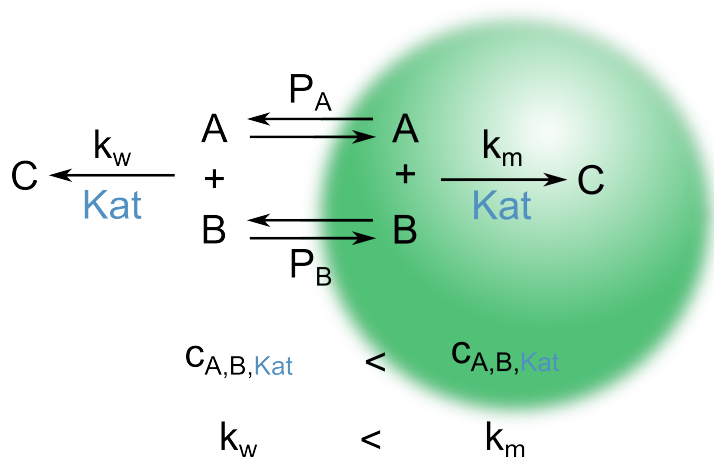


Abbildung 11.9: Mechanismus der mizellaren Katalyse, bei der eine geringere Konzentration der Edukte A und B und des Katalysators außerhalb der Mizelle vorliegt. Die Bildungsgeschwindigkeit vom Produkt C in der Mizelle k_{m} ist 10- bis 20-mal höher als die Reaktionsgeschwindigkeit in der Lösung k_{w} . Die Edukte in der Lösung und der mizellaren Phase stehen im ständigen Gleichgewicht mit den Gleichgewichtskonstanten P_{A} und P_{B} .

Weitere Ligandensysteme

Um die Annahme einer mizellaren Katalyse zu untermauern, wurden anstelle von CTAB andere Ligandensysteme studiert. Als Katalysatoren wurden Goldnanopartikel der Bastus-Route untersucht. Als Ligandensysteme wurden Oxalsäure, Natriumdodecylsulfat (SDS), Cetylpyridiniumchlorid (CPC), Tetrabutylammoniumbromid und Adipinsäure verwendet. In Tabelle 11.6 sind die Ergebnisse der Katalyse aufgelistet. Es zeigte sich, dass der mizellenbildende Charakter für die Wirkung des Co-Katalysators essentiell ist. Gute Mizellenbildner wie CTAB, CPC und SDS beschleunigen die Reaktion mit einem Faktor von 2 bis 2.5, während bei Adipinsäure, Oxalsäure und Tetrabutylammoniumbromid die Katalysegeschwindigkeit unbeeinflusst bleibt. Die anfangs aufgeworfenen Frage nach der Erklärung für die erhöhte katalytische Aktivität bei Partikeln mit einer Größe von 13 nm kann somit mit der Anwesenheit und dem starken Einfluss des Co-Katalysators beantwortet werden.

Tabelle 11.6: Übersicht über die Geschwindigkeitskonstanten für die Nanopartikel-katalysierte Reduktion von 4-Nitrophenol nach der Zugabe unterschiedlicher Detergenzien bzw. Stabilisatoren.

Ligandensystem	k [s ⁻¹]
Natriumcitrat	$0.20 \pm 0.01 \text{ s}^{-1}$
CTAB	$0.55 \pm 0.01 \text{ s}^{-1}$
CPC	$0.44 \pm 0.05 \text{ s}^{-1}$
SDS	$0.45 \pm 0.05 \text{ s}^{-1}$
Adipinsäure	$0.23 \pm 0.02 \text{ s}^{-1}$
Oxalsäure	$0.31 \pm 0.05 \text{ s}^{-1}$
Tetrabutylammoniumbormid	$0.22 \pm 0.04 \text{ s}^{-1}$

Katalytische Reduktion von Kaliumhexacyanoferrat(III)

Um die generelle Natur des Co-Katalysators zu unterstreichen, wurde eine andere Modellreduktion gewählt. Die katalytische Reduktion von Kaliumhexacyanoferrat(III) mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel eignet sich als Testsystem ebenso gut, da die katalytische Aktivität mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht werden kann. Zur Auswertung der Aktivität wurde die Geschwindigkeit der Abnahme des UV-Vis-Absorptionsmaximums bei 400 nm betrachtet. Es zeigte sich, dass Kaliumhexacyanoferrat(III) mit einer Geschwindigkeit von $0.19 \pm 0.02 \text{ s}^{-1}$ zu Kaliumhexacyanoferrat(II) umgesetzt werden kann. Bei Zugabe von CTAB mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $0.39 \pm 0.07 \text{ s}^{-1}$ erfolgte die Reaktion nahezu doppelt so schnell.

Es bleibt festzuhalten, dass die Katalyse mit Goldnanopartikeln bzw. allgemein mit Metallnanopartikeln von vielen Parametern beeinflusst werden kann. Zweifelsohne sind kleine Metallnanopartikel mit einer hohen Oberfläche und vielen Ecken, Kanten und Stufen sowie der damit verbundenen hohen Anzahl von Atomen mit einer geringen Koordinationszahl sehr gute Katalysatoren. Daneben kann jedoch die Anwesenheit eines Co-Katalysators, der bisher in der Literatur nicht als solcher erkannt worden ist, eine entscheidende Rolle spielen. Dass dieses Konzept genereller Natur ist, belegt vor allem die katalytische Reduktion von Kalimhexacyanoferrat(III), welche ebenfalls durch die Anwesenheit von CTAB schneller abläuft.

12 Einfluss des Palladiumanteils in Goldnanopartikeln auf die Katalyse

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele dafür bekannt, dass bimetallische Strukturen eine höhere Umsatzrate in katalytischen Reaktionen zeigen als die monometallischen Systeme.^[Kesavan2011, Kaiser2012] Das Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss des Palladiumgehalts in den Goldnanopartikeln auf die katalytische Aktivität der 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol zu untersuchen. Dafür wurde das Syntheseprinzip der Keim-Wachstumsmethode als Ausgangspunkt gewählt, um eine hohe Vergleichbarkeit der Studien untereinander zu gewährleisten.

Palladium ist dafür bekannt, eine im Vergleich zu Gold wesentlich bessere Wasserstoffaktivierung zu ermöglichen. So können Palladiumkollodide beispielsweise ein beachtliches Volumen an Wasserstoff in Form hydridischer Spezies binden.^[Aston1962] Auf diese Weise können sie das bis zu 300-fache ihres eigenen Volumens an Wasserstoff aufnehmen. Daher gilt Palladium als das Metall mit der höchsten Wasserstoffaufnahmekapazität.

Palladium-Gold-Nanopartikel können in verschiedenen Strukturen auftreten: Legierungen, eutektische Mischungen und Kern-Schale-Strukturen sind möglich. Besonders der Grenzbereich zwischen zwei metallischen Nanopartikel-Strukturen ist häufig das katalytisch aktive Zentrum. Aus diesem Grund wurden in den eigenen Arbeiten vor allem sehr geringe Konzentrationen an Palladium gewählt, um eine aufgerissene Schale von Palladium auf Goldnanopartikeln zu erzeugen.

In diesem Kapitel wird zunächst die Synthese der Goldnanopartikel, sowie der Kern-Schale-Strukturen beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse der UV-Vis-Spektroskopie, der TEM-Untersuchungen, sowie die SAXS- und ASAXS-Messungen vorgestellt. Im Anschluss werden die Resultate der Modellreduktion von Nitrobenzol zu Anilin besprochen.

Die Synthese der Gold-Palladium-Nanopartikel, sowie deren katalytische Untersuchung erfolgte im Rahmen der Masterarbeit von Edoardo Fertitta.^[Fertitta2011] Die Charakterisierung mittels SAXS und ASAXS wurde von Dr. Sylvio Hass und Dr. Armin Höll an der HZB Beam-Line am BESSY II durchgeführt.

12.1 Synthese

Das Ziel war es Gold-Kern-Palladium-Schale Nanopartikel herzustellen. Im ersten Schritt wurden Goldnanopartikel nach dem Keim-Wachstumsansatz von Jana und Murphy hergestellt.^[17] Die erhaltenen Goldnanopartikel wurden anschließend durch die Zugabe von weiterem Goldprecursor und Ascorbinsäure vergrößert. Neu ist, dass

dabei auf eine zusätzliche Stabilisierung mit CTAB verzichtet werden konnte. Jedoch beschränkt sich bei Verwendung dieser neuartigen Syntheseroute die Variationsbreite auf wenige Nanometer im Durchmesser. Diese Erkenntnis wurde nach vielfältigen Untersuchungen dieser Arbeit gewonnen. Für die späteren katalytischen Untersuchungen stellte dies jedoch kein Hindernis dar, da vor allem kleinere Nanopartikel auf Grund ihrer großen totalen Oberflächen und ihrem hohen prozentualen Anteil an Ecken, Stufen und Kanten besonders aktive Katalysatoren sind. Im folgenden Schritt wurde ein Palladiumprecursor hinzugegeben, wobei der Palladiumanteil von 0 bis 52 % variiert wurde. Als Palladiumprecursor wurde Hexachloropalladium(IV)säure verwendet. Der Einsatz von Ascorbinsäure ist auch hier notwendig, um eine langsame Reduktion der Palladiumionen zu Palladiumatomen zu gewährleisten und eine mögliche Bildung von reinen Palladiumnanopartikeln zu verhindern. Es wurde bewusst darauf geachtet, dass der Palladiumanteil gegenüber der Goldmenge klein ist, damit eine möglichst dünne Schale auf den Goldnanopartikeln erzeugt wird.

Die Synthese der Goldnanopartikel mit Natriumcitrat als Stabilisator und Natriumborhydrid als Reduktionsmittel gelang, wie auch bei den anderen Synthesen, gut. Die Bildung der Goldnanopartikel zeigte sich nach kurzer Zeit durch Rotfärbung der Lösung. Die Goldnanopartikel wurden innerhalb von zwei Stunden nach ihrer Herstellung für die weiteren Synthesen oder die Katalyse genutzt. Für die Darstellung größerer Goldnanopartikel wurden unterschiedliche Volumina der Goldkeimlösung mit einer Lösung aus Ascorbinsäure und Tetrachloridogoldsäure gemischt. Der Reaktionsfortschritt war nach kurzer Zeit durch die sich intensivierende rote Farbe der kolloidalen Lösung zu beobachten. Je nach Größe der Goldnanopartikel veränderte sich der Rotton zu einem Karmesinrot. Auf diese Weise wurden vier verschiedene Goldkolloidlösungen erhalten, die in einer weiteren Reaktion mit einer Palladiumschale versehen wurden. Der Palladiumanteil variierte zwischen 6 und 52 %. Mit zunehmendem Palladiumanteil wechselte die Farbe von rot zu braun bis dunkelbraun. Eine größere Zugabe an Palladiumprecursor führt zu instabilen, nicht reproduzierbaren Kolloiden.

Wichtig für diese Studie ist, dass auf eine starke Veränderung der Ionenstärke verzichtet wurde, um die kolloidale Stabilität zu erhöhen. Alle auf diesem Weg hergestellten Metallnanopartikellösungen waren über einen Zeitraum von mindestens drei Monaten stabil. Auch die sonst bei Goldnanopartikeln zu verzeichnende Bildung von Pilzstrukturen war bei den gemischten Systemen nicht zu beobachten.

12.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung der Gold- und Gold-Kern-Palladium-Schale-Nanopartikel erfolgte mittels der UV-Vis-Spektroskopie, sowie für ausgewählte Proben mittels TEM- und SAXS-Messungen.

Tabelle 12.1: Übersicht über die berechnete Partikelgröße in Abhängigkeit von den verwendeten Gold- und Palladiumprecursormengen sowie deren Systematische Bezeichnung: Als Edukt wurden die Goldkeime von Jana und Murphy^[17] verwendet. Das Wachstum erfolgte durch die Zugabe von Gold- und Palladiumprecursoren sowie von Ascorbinsäure als Reduktionsmittel.

		relativer Pd-Anteil						
		0 %	6 %	13 %	20 %	26 %	39 %	52 %
relativer zusätzlicher Au-Anteil	0 %	3.5 nm A0	3.6 nm A1	3.7 nm A2	3.7 nm A3	3.8 nm A4	3.9 nm A5	4.0 nm A6
	15 %	3.7 nm B0	3.8 nm B1	3.8 nm B2	3.9 nm B3	4.0 nm B4	4.1 nm B5	4.2 nm B6
	45 %	3.9 nm C0	4.0 nm C1	4.1 nm C2	4.2 nm C3	4.3 nm C4	4.4 nm C5	4.5 nm C6
	90 %	4.3 nm D0	4.4 nm D1	4.5 nm D2	4.6 nm D3	4.7 nm D4	4.8 nm D5	5.0 nm D6

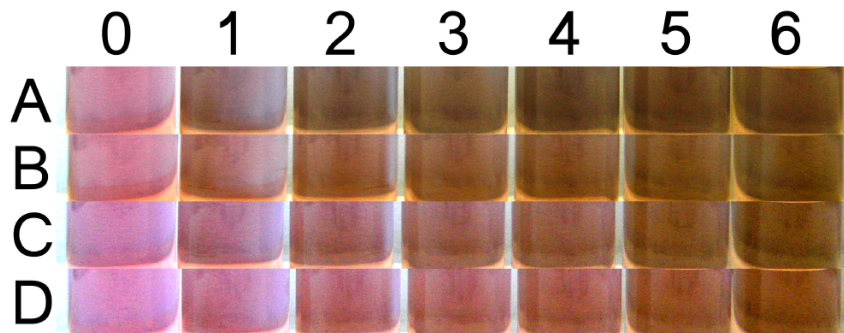


Abbildung 12.1: Fotografien der Gold- sowie Gold-Kern-Palladium-Schale-Nanopartikellösungen mit deren Bezeichnungen.^[Fertitta2011] In der linken Spalte sind die reinen Goldnanopartikel gezeigt. Von Links nach rechts nimmt der Palladiumanteil zu und von oben nach unten die Goldstoffmenge.

12.2.1 Optische Charakterisierung

Es konnte gezeigt werden, dass mit zunehmendem Goldgehalt die Plasmonenbande von 520 nm für die Nanopartikel in Probe A0 nach 524 nm für die Probe D0 bathochrom verschoben werden. Dieser Trend ist für wachsende Goldnanopartikeln bekannt und konnte gut reproduziert werden. Ein weiterer Effekt ist, dass die Breite der Plasmonenbande von 30 nm auf 20 nm abnimmt.

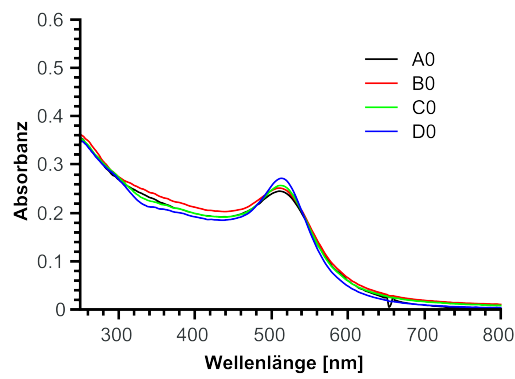
Wird eine Palladiumschale um die Goldpartikel aufgebaut, verschwindet die Plasmonenbande der Goldnanopartikel und eine breite Absorption, die im UV-Bereich stark ansteigt, entsteht. Je höher der Palladiumanteil gewählt wurde, desto geringer war die Ausprägung der Goldplasmonenbande. Dieses Absorptionsverhalten ist bei Gold-Kern-Palladium-Schale-Strukturen häufig zu beobachten.^[Scott2004] In Abbildung 12.2a bis 12.2d sind beide Tendenzen in UV-Vis-Spektren dargestellt.

Die UV-Vis-Spektren wurden unter der Voraussetzung der gleichen totalen Metallkonzentration aufgenommen. Durch den Keim-Wachstumsprozess wird der totale Goldgehalt mit steigendem Palladiumanteil verdünnt, sodass eine Schwächung der Goldplasmonenbande zu erwarten ist. Es kann demzufolge theoretisch nicht ausgeschlossen werden, dass Goldnanopartikeln neben Palladiumnanopartikeln vorliegen. Allerdings kann die Änderung der Spektren durch die theoretische Annahme zweier unterschiedlicher Metallnanopartikel nicht vollständig beschrieben werden: Bei der Anwesenheit von zwei Partikelarten würde die Plasmonenbande von Gold bei hohen Palladiumkonzentrationen erhalten bleiben und lediglich durch die Palladiumplasmonenabsorption überlagert werden. Damit ändert sich auch die gesamte Intensität. Diese Beobachtung wurde jedoch nicht gemacht.

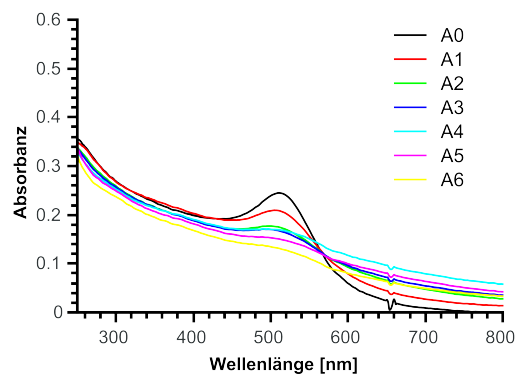
12.2.2 Charakterisierung mittels TEM

Die TEM-Untersuchungen wurden an den Proben A4 und A6 exemplarisch durchgeführt. Beide Proben zeigen eine sehr homogene Größenverteilung. Mit einem Durchmesser von 5.4 ± 0.7 nm und 6.4 ± 0.9 nm liegen diese Werte oberhalb der vorausgerechneten Daten. Wird jedoch berücksichtigt, dass die Goldkeime größer waren, ist die Abweichung mit 1 nm relativ gering. Auffällig ist, dass bei beiden Proben keine Kern-Schale-Strukturen zu erkennen sind. Es ist weiterhin auch keine bimodale Größenverteilung zu beobachten, weshalb das parallele Vorhandensein von Palladium- und Goldnanopartikeln unwahrscheinlich ist. Da jedoch in den UV-Vis-Spektren der Palladiumeinfluss nachgewiesen werden konnte, muss es sich bei den Partikeln um gemischte Strukturen aus Gold und Palladium handeln. Weitere Untersuchungen mittels SAXS stützen diese These.

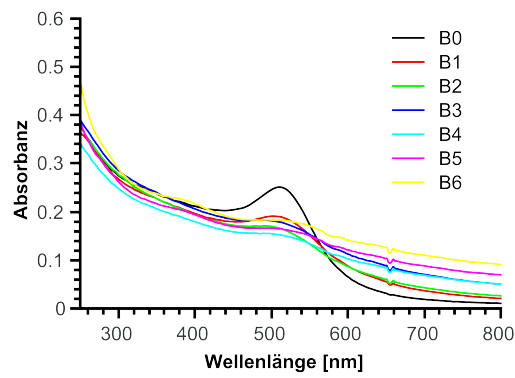
Besonders Legierungen aus Palladium und Gold haben vielversprechende katalytische Eigenschaften. Hutchings et al. zeigten im Jahre 2011, dass Gold-Palladium-Nanopartikel sehr effiziente Katalysatoren für die Oxidation von Toluol oder dessen Derivaten sind.^[Kesavan2011] Im Jahre 2012 veröffentlichte die Arbeitsgruppe von Ballof, dass ein Palladiumanteil von 25 % eine besonders hohe Umsatzrate bei der Reduktion von 4-Nitrophenol bewirkt.^[Kaiser2012] Dem entsprechend war die Bildung



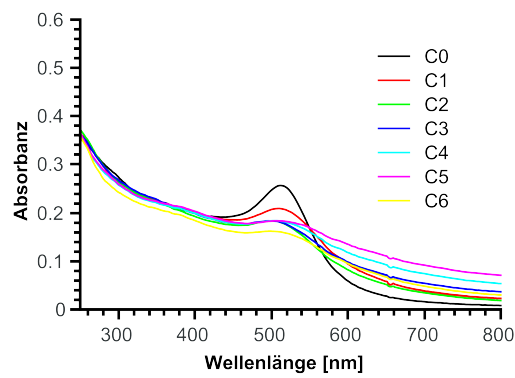
(a) Probe A0-D0



(b) Probe A0-A6



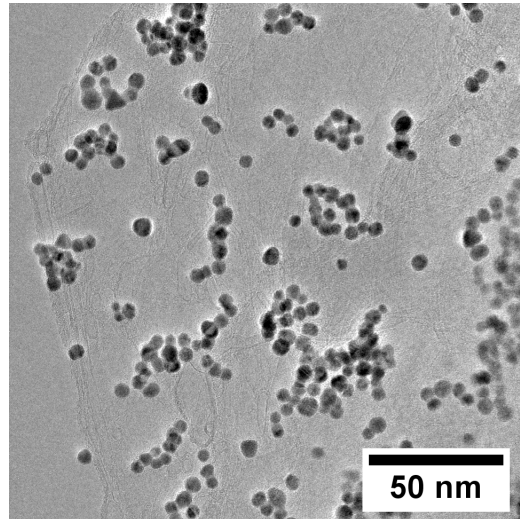
(c) Probe B0-B6



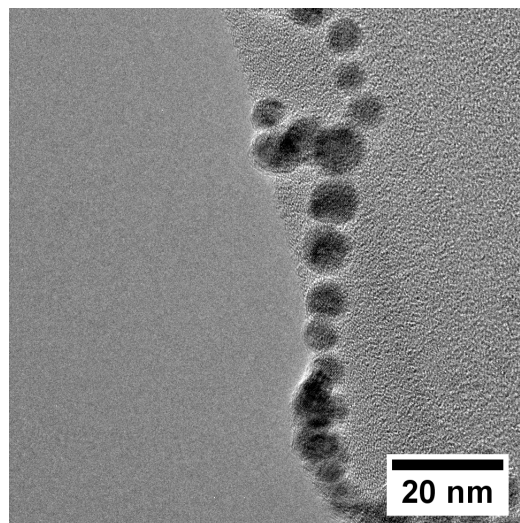
(d) Probe C0-C6

Abbildung 12.2: UV-Vis-Spektren der Gold-Palladium-Nanopartikel: Gehalt an zusätzlichem Goldprecursors (a) bzw. steigendem Goldgehalt (b, c, d).

von Gold-Palladium-Legierungsnanopartikeln zwar ursprünglich nicht beabsichtigt, ist jedoch für die katalytischen Untersuchungen von Vorteil, da aktivere Katalysatoren erhalten werden. In theoretischen Studien wurde ermittelt, dass die Bildung von Legierungen aus Gold und Palladium in Nanopartikeln im Gegensatz zur Bildung von Gold-Kern-Palladium-Schale-Partikeln energetisch vorteilhafter ist.



(a) Probe A4



(b) Probe A6

Abbildung 12.3: TEM-Aufnahmen der Proben A0 und A6.

12.2.3 Charakterisierung mittels ASAXS

Zur Unterstützung der Ergebnisse der TEM-Messungen wurden die Nanopartikel der Proben A0, A6, B6 und C6 mit anormaler Kleinwinkelstreuung (ASAXS) untersucht. An Hand der umfangreichen Resultate aus den ASAXS-Messungen konnte gezeigt werden, dass der Verlauf der Streukurven nur durch die Anwesenheit von einer Gold-Palladium-Legierung in den Nanopartikeln zu erklären ist. Der verwendete zweistufige Algorithmus zur Auswertung der Streukurven und deren Energieabhängigkeit lässt nur diesen Schluss zu. Auch konnte das Verhältnis von Palladium zu Gold nur mit diesem Modell korrekt beschrieben werden. Vergleicht man die Werte der ASAXS-Messungen mit den vorausberechneten Daten, sind sehr hohe Übereinstimmungen festzustellen. Bei bekannter Geometrie liefern ASAXS-Messungen folglich belastbare Werte für die Untersuchung von bimetallischen Nanostrukturen. Die Durchmesserwerte der Nanopartikel sind in Relation zu den TEM-Untersuchungen systematisch 1 bis 2 nm höher. Die Polydispersität ist laut ASAXS-Untersuchungen nur halb so groß. Derartige Abweichungen liegen jedoch in der Messtoleranz beider Untersuchungsmethoden. Nach der Charakterisierung durch die beiden Größenbestimmungsmethoden: TEM und ASAX, können fundierte Aussagen sowohl über die Größe der Nanopartikel, als auch über den Palladiumanteil gemacht werden.

Tabelle 12.2: Übersicht über die mittels ASAXS bestimmten Legierungspartikelgrößen in Abhängigkeit von ihrem Gold- und Palladiumgehalt.

	Durchmesser	Au-Anteil	Pd-Anteil
A0	$4.3 \pm 0.4 \text{ nm}$	100 %	0 %
A6	$4.8 \pm 0.4 \text{ nm}$	55 %	45 %
B6	$5.2 \pm 0.5 \text{ nm}$	55 %	44 %
C6	$6.5 \pm 0.6 \text{ nm}$	60 %	40 %

12.3 Katalytische Untersuchungen

Für die katalytischen Untersuchungen wurde die dem Modellsystem verwandte Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin untersucht. Nitrobenzol bietet, wie im Abschnitt 10 erläutert, im Gegensatz zu 4-Nitrophenol den Vorteil, dass dessen Zwischenprodukt *N*-Phenylhydroxylamin relativ leicht zu detektieren ist. Alle Untersuchungen wurden im wässrigen Medium durchgeführt. Die Wasserlöslichkeit von Nitrobenzol ist für die verwendete Stammlösungskonzentration von 1 mM ausreichend. Höhere Konzentrationen sind für die spektroskopische Untersuchung ohnehin nicht geeignet. Das Augenmerk lag bei dieser Teilstudie auf zwei Aspekten: Zum einen wird die Größenabhängigkeit in dem Bereich von 4 bis 6 nm und anderen der Einfluss von Palladium auf die katalytischen Aktivität. Generell können sowohl die Partikelgröße, als auch der Palladiumgehalt die Geschwindigkeit der Reaktion von Nitrobenzol zu *N*-Phenylhydroxylamin sowie die der Reduktion von *N*-Phenylhydroxylamin zu Anilin beeinflussen. Die erste Reaktion kann an Hand des Intensitätsanstiegs der Bande bei 277 nm beobachtet werden. Der zweite Reaktionsschritt wird durch den darauffolgenden Intensitätsabfall der Bande bei 277 nm, als auch durch der Intensitätsanstieg der Bande bei 240 nm verfolgt.

12.3.1 Einfluss der Größe der Goldnanopartikel

Die Reduktion von Nitrobenzol verlief bei Verwendung kleiner Goldnanopartikel in zwei Schritten. Zunächst erfolgte eine 4-Elektronenreduktion des Nitrobenzols zum intermediär vorhandenen *N*-Phenylhydroxylamin. Die Konzentration des *N*-Phenylhydroxylamins stieg am Anfang der Reduktion schnell an. Nach 50 bis 60 s erfolgte der Abbau dieser Bande. Es schloss sich der zweite Reduktionsschritt in Form der 2-Elektronenreduktion des *N*-Phenylhydroxylamins zu Anilin an. Die Reaktion konnte sehr gut durch die Entstehung der Bande bei 240 nm verfolgt werden. Auch bei diesem System wurde, analog zu der Verwendung von reinen Goldnanopartikeln oder -stäbchen sowie analog zu der Verwendung von 4-Nitrophenol, zuerst das Zwischenprodukt gebildet und dann erfolgte die weitere Reduktion. Andere Produkte oder Zwischenprodukte wie Nitrosobenzol waren im UV-Vis-Spektrum nicht zu detektieren. Der Einfluss der Größe der Goldnanopartikel wirkt sich für beide Reaktionsschritte in die gleiche Richtung aus. Die Geschwindigkeitskonstante für den ersten Reduktionsschritt ist maximal gleich groß oder kleiner als die Geschwindigkeitskonstante des zweiten Reduktionsschritts. Die Geschwindigkeitskonstante des 4-Elektronenschritts verringert sich mit steigender Partikelgröße von 0.016 auf 0.010 s^{-1} , während die des 2-Elektronenschritts von 0.018 auf 0.009 s^{-1} absinkt (vgl. Abbildung 12.4). Die Geschwindigkeitskonstanten beider Reduktionsschritte nehmen also gleichzeitig ab. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Gesamtreaktion durch die Geschwindigkeit der ersten Reaktion bestimmt ist. Diese Ergebnisse sind ähnlich zu den Befunden, die für die unterschiedlich großen Goldnanopartikel, die nach der Martinmethode hergestellt und in katalytischen Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol eingesetzt wurden, gemacht wurden.

Wenn die 10-fache Menge der Katalysatoren verwendet wird, steigt auch die Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 10. Die Bildung der Bande bei 277 nm war dann jedoch so schnell, dass nur noch deren Abfall untersucht werden konnte. Dem entsprechend wurde Nitrobenzol innerhalb weniger Sekunden komplett zu *N*-Phenylhydroxylamin umgesetzt, welches dann langsam zu Anilin reagiert.

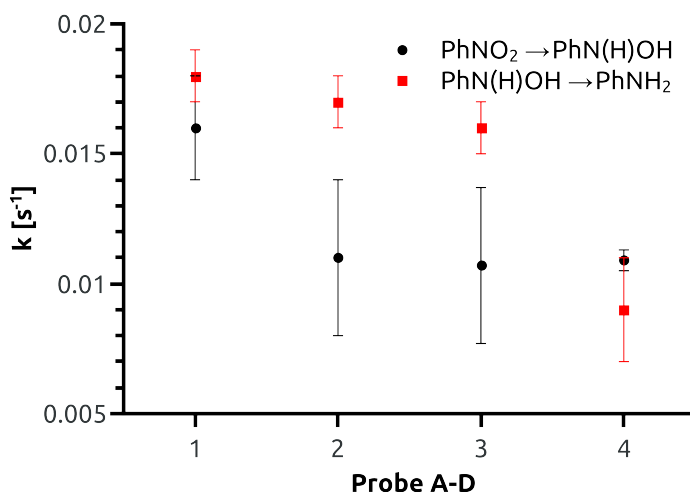


Abbildung 12.4: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten für den 4- und den 2-Elektronenschritt in Abhängigkeit von der Partikelgröße: Das Aktivitätsmaximum liegt für beide Schritte bei Probe A (4.3 ± 0.4 nm): Der 2-Elektronenschritt ist für alle untersuchten Größen langsamer als der 4-Elektronenschritt.

12.3.2 Einfluss des Palladiumgehalts

Der Zusatz von Palladium zu dem katalytischen System ruft bemerkenswerte Änderung in der Geschwindigkeit hervor. Bereits beim Übergang vom Katalysator A0 auf A1, B0 auf B1 bzw. C0 auf C1 zeigt sich ein drastischer Anstieg der Geschwindigkeitskonstante des 4-Elektronenschritts (vgl. Abbildung 12.5, 12.6 und 12.7). Im Durchschnitt steigt die Geschwindigkeitskonstante auf das vierfache an. Anschließend fallen die Werte für die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmenden Palladiumgehalt wieder ab. Das Aktivitätsmaximum wird bei den Katalysatoren A2 (Palladiumgehalt von 13 %), B1 (Palladiumgehalt von 5 %) und C1 (Palladiumgehalt von 4 %) erreicht. Die Beobachtung, dass geringe Mengen an Palladium die Aktivität der 4-Elektronenreduktion erhöhen, während ein höherer Palladiumgehalt die Aktivität wieder sinken lässt, ist bereits in der Literatur beschrieben. Es lässt den Schluss zu, dass der erste Reaktionsschritt auf der Goldoberfläche stattfindet, jedoch positiv durch eine Palladiumverunreinigung beeinflusst wird. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den Ergebnissen von Ballauf et al.^[Kaiser2012] wieder. Sie fanden, dass ei-

ne Legierung aus 25 % Palladium und 75 % Gold die 4-Nitrophenol-Reduktion am stärksten beschleunigt. Sie begründeten die gestiegene Aktivität durch eine Erhöhung der Elektronendichte in der Nähe des Fermi-Niveaus und einer damit höheren Anzahl an potentiell zur Aktivierung zu zur Verfügung stehenden elektronischen Zuständen. Im Vergleich zu dieser Studie konnte das Aktivitätsmaximum auf einen Palladiumanteil von 13 % eingegrenzt werden. Bei größeren Goldnanopartikeln (Reihen B und C)(vgl. Abbildung 12.6 und 12.7) sinkt der Wert für den optimalen Palladiumgehalt auf 5 % bzw. 4 % ab. Dem entsprechend scheint nur ein geringer Palladiumgehalt für die Reaktion notwendig zu sein. Setzt man die Geschwindigkeitskonstanten von A2, B1 und C1 in diesen Kontext, wird klar, dass einerseits die Größe der Goldnanopartikel und andererseits der Palladiumgehalt einen Einfluss auf den 4-Elektronenreduktionsschritt besitzen. Generell ist auch die Aktivität der bimetalischen Nanopartikel mit einem hohen Palladiumgehalt immer noch größer als bei reinen Goldnanopartikeln: Alle Systeme haben bei dem jeweilig höchsten Palladiumgehalt eine Geschwindigkeitskonstante von $0.03 \pm 0.01 \text{ s}^{-1}$. Diese ist immer noch 2- bis 3-mal höher als bei reinen Goldnanopartikeln.

Bemerkenswert ist jedoch ein zweiter Trend, der bei den Messproben von B und C sichtbar wird. Mit steigendem Palladiumgehalt nimmt die Geschwindigkeitskonstante des 2-Elektronenreduktionsschritts zunächst allmählich und bei hohem Palladiumgehalt immer stärker zu. Es scheint plausibel, dass die Beschleunigung des zweiten Reduktionsschritt darauf zurückzuführen ist, dass diese Reaktion auf Palladiuminseln bzw. in der Nähe von Palladiumatomen abläuft. Ein solches Verhalten wurde bisher bei keinem anderen System beobachtet. Palladium-Gold-Legierungspartikel erscheinen daher als besonders geeignete Kandidaten, um einerseits einen Einblick in die Mechanismen an der Oberfläche zu bekommen und um andererseits den Einfluss der prozentualen Zusammensetzung auf die katalytische Aktivität zu studieren.

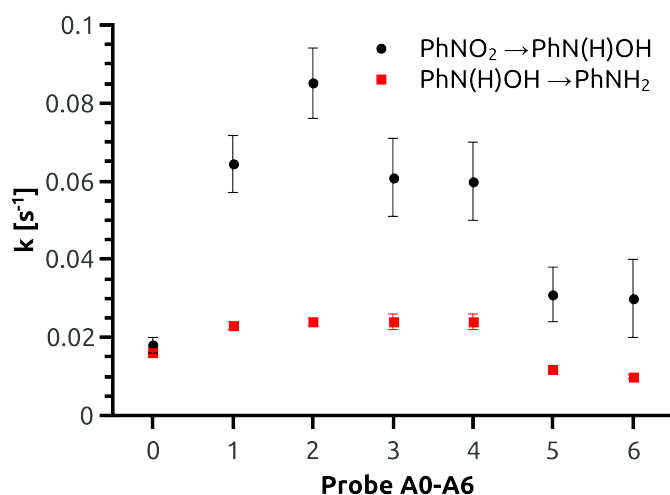


Abbildung 12.5: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten des 4- und 2-Elektronenschritts in Abhängigkeit von dem Palladiumanteil der Gold-Palladium-Nanopartikel der Reihe A: Das Aktivitätsmaximum liegt bei einem Palladiumanteil 13 % (Probe A2). Die 4-Elektronenreduktion von Nitrobenzol wird von geringen Palladiumstoffmengenanteilen stärker beeinflusst als der 2-Elektronenschritt.

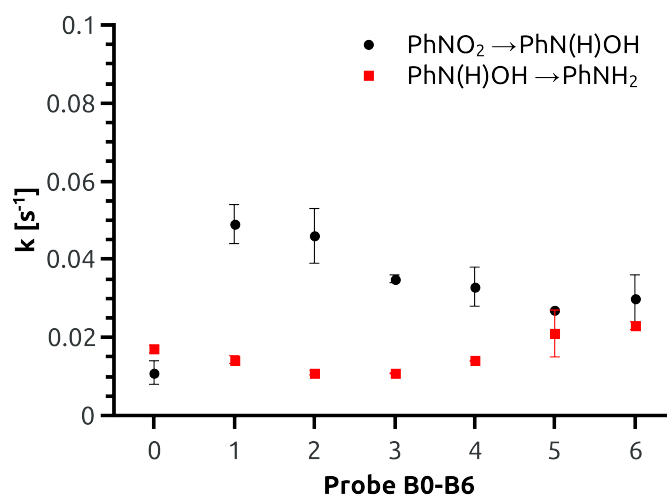


Abbildung 12.6: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten des 4- und 2-Elektronenschritts in Abhängigkeit von dem Palladiumanteil der Gold-Palladium-Nanopartikel der Reihe B: Das Aktivitätsmaximum liegt bei einem Palladiumanteil 5% (Probe B1). Die 4-Elektronenreduktion von Nitrobenzol wird von geringen Palladiumstoffmengenanteilen stärker beeinflusst als der 2-Elektronenschritt.

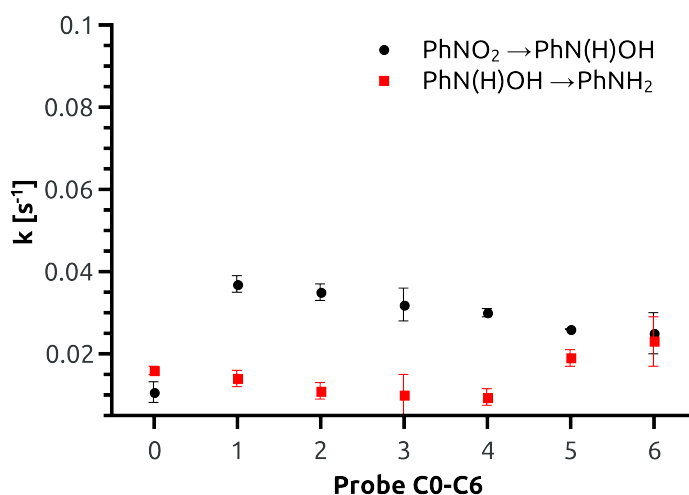


Abbildung 12.7: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten des 4- und 2-Elektronenschritts in Abhängigkeit von dem Palladiumanteil der Gold-Palladium-Nanopartikel der Reihe C: Das Aktivitätsmaximum liegt bei einem Palladiumanteil 4 % (Probe C1). Die 4-Elektronenreduktion von Nitrobenzol wird von geringen Palladiumstoffmengenanteilen stärker beeinflusst als der 2-Elektronenschritt.

12.3.3 Mechanismusvorschlag für die Reduktion von Nitrobenzol

Die oben erläuterten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Reaktion auf der Oberfläche nach folgendem Muster abläuft (vgl. Abbildung 12.8): Nitrobenzol diffundiert zu der Oberfläche des Katalysators und adsorbiert an der Goldoberfläche, die durch die Anwesenheit von geringen Mengen an Palladium aktiviert wurde. Dort findet die 4-Elektronenreduktion statt. Anschließend desorbiert das Zwischenprodukt *N*-Phenylhydroxylamin und ist mittels UV-Vis-Spektroskopie detektierbar. Es erfolgt danach die Readsorption von *N*-Phenylhydroxylamin auf einer Oberfläche mit Palladiumatomen. *N*-Phenylhydroxylamin wird dort zu Anilin reduziert, welches wiederum desorbieren kann und in der Lösung mittels UV-Vis-Spektroskopie nachgewiesen wird. Dies ist ein idealisierter Mechanismusvorschlag und bedeutet nicht, dass die einzelnen Schritte ausschließlich an den Gold- bzw. Palladiumatome ablaufen. Die Katalysergebnisse sprechen jedoch dafür, dass die Reaktion auf der Palladium- bzw. Goldoberfläche bevorzugt und mit einer höheren Geschwindigkeit ablaufen.

Es zeigte sich, dass die Herstellung von Gold-Palladium-Legierungspartikeln – besonders für die katalytische Umsetzung von Nitrobenzol – interessante Einblicke in den Mechanismus der Oberflächenreaktionen geben kann. Diese neuen Ergebnisse erweitern den Kenntnisstand in der Katalyse mit kolloidalen Nanopartikeln und bieten Potential für weitere Studien über den Mechanismus und den Aktivitätsverlauf von bimetallic Nanopartikeln.

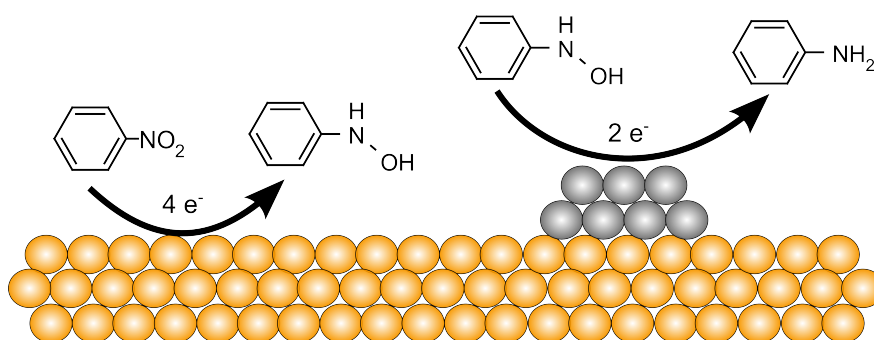


Abbildung 12.8: Mechanismusvorschlag für die Reduktion von Nitrobenzol auf Palladium-Goldnanopartikeln: Die Reduktion von Nitrobenzol zu *N*-Phenylhydroxylamin erfolgt auf der Goldoberfläche (gelb) und die Reduktion von *N*-Phenylhydroxylamin zu Anilin auf der Palladiumoberfläche (grau).

13 Mechanistische Untersuchungen zur Modellreduktion

Im Verlauf der vorherigen Kapitel wurde darauf hingewiesen, dass die Reduktion von Nitroaromaten über eine Zwischenstufe verläuft. So reagiert Nitrobenzol in einer 4-Elektronenreduktion zu *N*-Phenylhydroxylamin, welches anschließend in einem 2-Elektronenschritt zu Anilin umgesetzt wird. Gleiches gilt auch für die Reduktion von 1-Nitropyren zu 1-Aminopyren. Es stellte sich jedoch die Frage, weshalb für die Reduktion von 4-Nitrophenol in der Literatur kein derartiges Verhalten gefunden werden konnte.

In den Messungen zur Reduktion von 1-Nitropyren ist aufgefallen, dass bei bestimmten Katalysatoren der Verlauf der Intensitätsabnahme des Edukts einem zweistufigen Prozess entspricht. Bei genauerer Betrachtung des Intensitätsverlaufs der Reduktion von 4-Nitrophenol fällt auf, dass auch hier ein zweistufiger Prozess sichtbar wird. In der logarithmischen Auftragung in Abbildung 13.4a ist dies deutlich zu erkennen. Nach einer Induktionszeit setzt zunächst eine schnelle Umsetzung ein, deren Geschwindigkeit sich verlangsamt. Beide Bereiche zeigen einen linearen Verlauf, sodass für beide Teilschritte von einem Reaktionsmechanismus pseudo-erster Ordnung gesprochen werden kann. Als nächstes stellte sich die Frage, wie ein solcher zweistufiger Prozess mit den Absorptionsspektren in Einklang zu bringen ist. Bisher wurde in der Literatur davon ausgegangen, dass die Absorptionsbande bei 400 nm im Verlauf der Reaktion kontinuierlich an Intensität verliert, während eine neue Absorptionsbande bei 310 nm entsteht. Für Nitrobenzol und 1-Nitropyren wurde im UV-Vis-Spektrum eine Zwischenstufe detektiert. Bei der Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Absorptionsbande bei 307 nm, der Absorption des 4-Aminophenolats, fällt auf, dass die Intensität zu Beginn der Reaktion sehr schnell ansteigt und anschließend wieder schwächer wird. Zwei mögliche Szenarien können zu diesem Verlauf führen: Zum einen kann das Produkt im Verlauf der Reaktion teilweise zu einem unbekannten Folgeprodukt weiter reagieren, sodass die Produktkonzentration wieder abnimmt. Zum anderen kann ein Zwischenprodukt zwischenzeitlich vorliegen, dass eine Absorption bei der gleichen Wellenlänge besitzt. Erstere These würde voraussetzen, dass ein weiterer Reaktionsschritt möglich ist. Unter den gewählten Bedingungen erscheint dies jedoch als äußerst unwahrscheinlich. Das vermeintlich Folgeprodukt müsste schließlich auch im UV-Vis-Spektrum sichtbar sein. Es ist jedoch am Ende der Reaktion nur eine Absorptionsbande bei 307 nm zu detektieren. Außerdem entspricht die Intensität und damit der Extinktionskoeffizient der Absorptionsbande bei 307 nm am Ende der Reaktion in etwa den Werten, die in der Literatur^[78] angegeben sind. Dagegen ist der aus der Intensität zum Zeitpunkt, bei dem die Hälfte

des Edukts umgesetzt war, ermittelte Extinktionskoeffizient wesentlich größer als die Literaturwerte. [Naik2012, He2012, Manesh2010, Hallett-Tapley2011, Nalawade2012, Lee2007, 85,94]

Für letztere These, dass die Absorption des Zwischenprodukts an einer ähnlichen Position wie die des Produkts liegt, sprechen also folgende drei Gründe. Die Geschwindigkeit der Bildung der Bande bei 307 nm entspricht dem der Geschwindigkeit des beobachteten ersten Intensitätsabfalls der Bande bei 400 nm, wie auch die Geschwindigkeit des Intensitätsverlusts der Bande bei 310 nm gut mit der des zweiten Abfalls der Bande bei 400 nm korreliert. Weiterhin sprechen die unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten für zwei verschiedene Substanzen, die elektronisch und chemisch jedoch sehr ähnlich aufgebaut sind. Außerdem ist ein solcher Reaktionsverlauf analog zu dem von Nitrobenzol und 1-Nitropyren, bei denen das Zwischenprodukt zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Eine Reaktion über ein Zwischenprodukt ist folglich die einzig logische Erklärung. Dem entsprechend ist die häufig in der Literatur vorzufindende Aussage, dass kein Zwischenprodukt vorliegt, da zwei isosbestische Punkte gefunden worden sind, nicht zutreffend. Streng genommen gilt die Begründung bezüglich der isosbestischen Punkte nur unter der Annahme, dass Produkt und Zwischenprodukt hinreichend weit voneinander getrennte Absorptionsmaxima aufweisen. Jedoch kann, wie in diesem Beispiel gezeigt, bei Molekülen, die eine ähnliche Absorption besitzen ein isosbestischer Punkt irreführend sein.

Die Bande des Zwischenprodukts wurde bisher immer dem entsprechenden *N*-

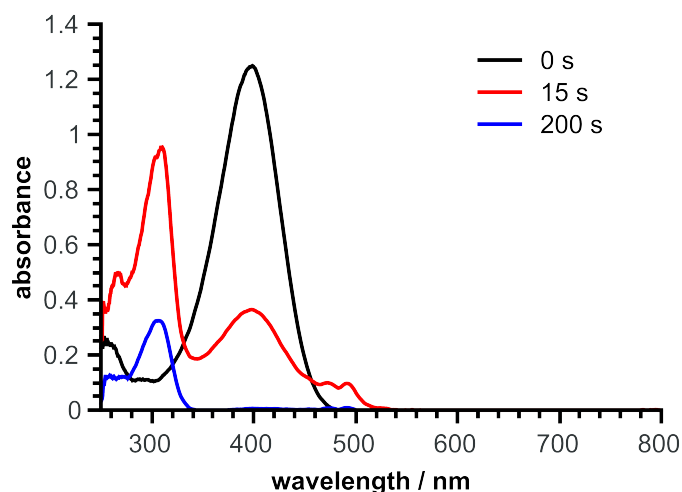


Abbildung 13.1: Zeitlicher Verlauf der UV-Vis-Absorption bei der Reduktion von 4-Nitrophenol: Die Absorptionsbande des Edukts bei 400 nm verliert schnell an Intensität und eine neue Bande bei 307 nm entsteht. Deren Intensität wird im Laufe der Zeit geringer und deren Lage verschiebt sich leicht bathochrom zu 310 nm.

Arylhydroxylamin zugeordnet. Diese Annahme bedarf einer kritischen Überprüfung. Dazu wurden zwei Vergleichsmessungen durchgeführt. Vergleicht man das UV-Vis-

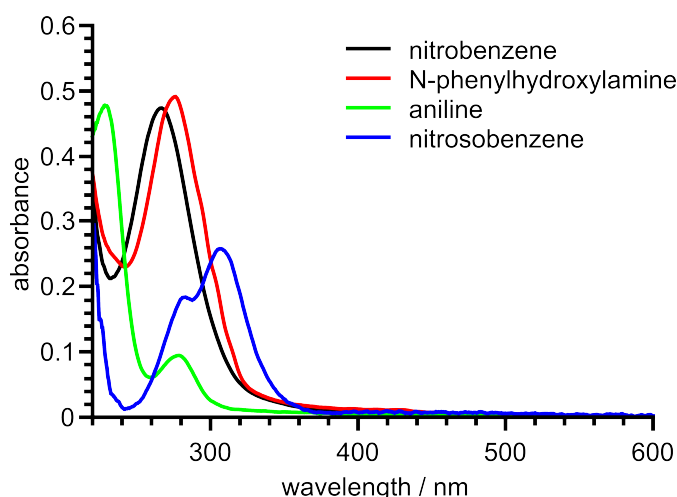


Abbildung 13.2: Zeitlicher Verlauf der UV-Vis-Absorption bei der Reduktion von Nitrophenol im Vergleich mit kommerziellem Nitrosobenzol.

Spektrum von kommerziell erworbenen Nitrosobenzol mit den Spektren von einem Gemisch aus Nitrobenzol, Anilin und dem Zwischenprodukt findet sich keine Übereinstimmung. Wird hingegen die Absorptionsbande des Zwischenprodukts mit Literaturdaten von *N*-Phenylhydroxylamin verglichen, ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Gleiches gilt auch für das analog untersuchten 1-Nitropyrensystem. Darüber hinaus scheint die Anwesenheit von radikalischen Zwischenstufen im wässrigen Medium auf Grund ihrer kurzen Lebensdauer unwahrscheinlich. Somit ist die Anwesenheit von 4-*N*-Hydroxyaminophenol als Zwischenprodukt bei der Reduktion von 4-Nitrophenol als wahrscheinlich anzusehen. Hinsichtlich dieses interessanten, bisher unbeobachteten Ergebnisses sind im Wesentlichen drei Veröffentlichungen zu nennen: Eine Arbeit von 1961 beschäftigte sich mit der chronopotentiometrischen Reduktion von 2-Nitrophenol. Die Autoren beobachteten, dass am Beginn der Reduktion eine schnelle 4-Elektronenreduktion gefolgt von einer Dehydratisierung stattfindet. Der Dehydratisierung schließt sich ein langsamerer 2-Elektronenschritt an.^[Testa1961] Die Untersuchungen wurden an einer Quecksilberelektrode bei einem pH-Wert von 7 durchgeführt und bieten damit nur begrenzte Vergleichbarkeit zu den in dieser Arbeit durchgeführten katalytischen Untersuchungen mittels Goldnanopartikel und unter basischen Reduktionsbedingungen. Zwei weitere Arbeiten neueren Datums von Gelder^[Gelder2005] und Corma^[Corma2007] beschäftigen sich ebenfalls mit den Zwischenprodukten bei der Reduktion von Nitroaromaten. Mittels GC-MS- und IR-Messungen fanden beide Gruppen heraus, dass auch eine direkte 4-Elektronenreduktion des Nitroaromaten zu dem Hydroxylaminderivat möglich ist. Kontrollexperimente mit Nitrosobenzol als Edukt zeigten, dass bei der Reduktion von Nitrosobenzol mit Wasserstoff die Bildungsgeschwindigkeit von *N*-Phenylhydroxylamin langsamer als dessen Bildungsgeschwindigkeit aus Nitrobenzol ist. Dies lässt folgerichtig den Schluss zu, dass es zwei

Wege für die Bildung von *N*-Phenylhydroxylamin geben muss. Dabei verläuft der eine über Nitrosobenzol als Zwischenkomponente und direkt, wobei vier Elektronen gleichzeitig übertragen werden.

Beim Einsatz von Nitrosobenzol für die Hydrierung mit Natriumborhydrid wurde in eigenen Arbeiten festgestellt, dass auch in Abwesenheit eines Katalysators die Reduktion stattfindet. Es ist wahrscheinlich, dass diese Reaktion über einen anderen Mechanismus verläuft. *N*-Benzylhydroxylamin und somit vermutlich alle organischen Hydroxylamine hingegen können nur in Anwesenheit von Goldnanopartikeln mit Natriumborhydrid reduziert werden, wie weitere Experimente zeigten. Demzufolge ist für den zweiten Reduktionsschritt zur Bildung des Amins ebenfalls die Katalysatoroberfläche notwendig. Der bisherige Reaktionsmechanismus an der Oberfläche von Goldnanopartikeln ist in Abbildung 13.3 zusammengefasst. Es wird postuliert, dass zunächst eine Adsorption von 4-Nitrophenol an der Oberfläche der kolloidalen Katalysatoren erfolgt. Die schnelle 4-Elektronenreduktion führt zu 4-*N*-Hydroxyaminophenol. Da dieses nicht instantan weiter reagiert, kann die Desorption stattfinden. Die desorbierte Spezies ist anschließend in der Lösung mittels UV-Vis-Spektroskopie detektierbar. Nach Readsorption erfolgt der 2-Elektronenreduktionsschritt zum Endprodukt, dem 4-Aminophenol. Dieses desorbiert wiederum von der Oberfläche und ist in der Lösung UV-Vis-spektroskopisch detektierbar.

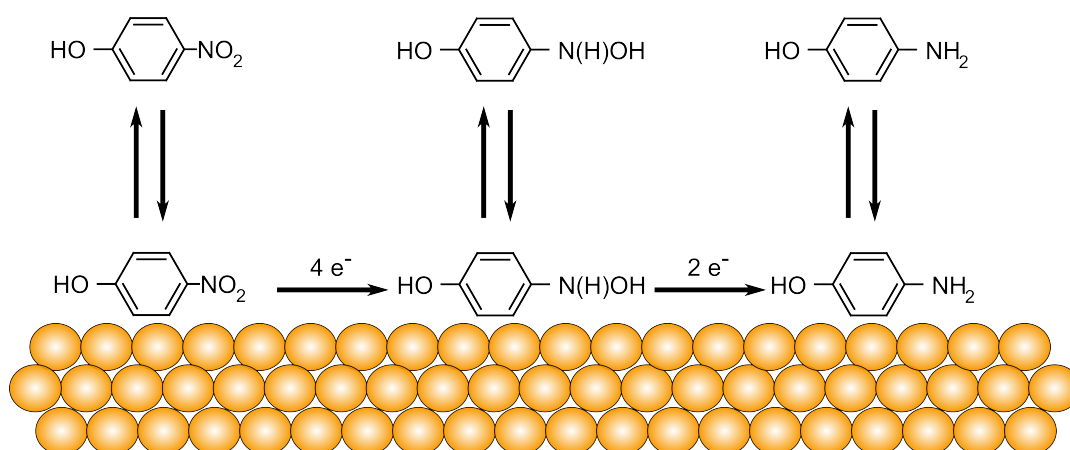


Abbildung 13.3: Reaktionsmechanismus an der Oberfläche der Goldnanopartikel: Nach der Adsorption von 4-Nitrophenol (4-Nip) wird dieses in einem schnellen 4-Elektronenschritt zu 4-Hydroxyaminophenol (4-HAmp) reduziert, welches von der Oberfläche desorbiert und im UV-Vis-Spektrum detektiert werden kann. Nach der Readsorption wird dieses an der Oberfläche zu 4-Aminophenol in einer langsameren 2-Elektronenreduktion umgesetzt.

Für die weitere Untersuchung der Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol wurde nach dem Vorbild Ballauf's et al.^[80] die Menge des Katalysators, die Konzentration von 4-Nitrophenol und die Konzentration des Reduktionsmittels Natrium-

borhydrid systematisch variiert. Dies soll einen tieferen Einblick in das Verständnis des postulierten zweistufigen Mechanismus und der Rolle der Oberfläche liefern.

13.1 Variation der Katalysatormenge

Die Menge des Katalysators kann einen großen Einfluss auf katalysierte Reaktionen besitzen. Generell gilt für die meisten katalysierten Reaktion, dass eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration zu einer schnelleren Umsetzung führt. Dabei wirkt sich eine Veränderung der Katalysatormenge je nach Reaktion unterschiedlich stark aus. Für eine wirtschaftliche Anwendung ist immer soviel Katalysator notwendig, dass die Reaktion selektiv und in annehmbarer Zeit abläuft, die Menge des Katalysators jedoch nicht die Prozessführung unangemessen verteuert.

Unter akademischen Gesichtspunkten führt die Verwendung von geringer Katalysatormengen im Wesentlichen dazu, dass die Reaktion verlangsamt wird, sodass eventuelle Zwischenstufen nachweisbar sind. Dies liegt vor allem daran, dass viele Beobachtungsmethoden für chemische Reaktionen zu langsam sind. Wird jedoch die Lebenszeit der Zwischenstufen durch geringere Umsatzraten erhöht, können diese detektiert werden. Ein weiterer positiver Effekt für die akademische Grundlagenforschung ist, dass die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge des Katalysators auch Aussagen über den Mechanismus an der Katalysatoroberfläche liefern kann. Aus diesem Grund wurden systematische Untersuchungen zur Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der 4-Nitrophenolreduktion von der Katalysatormenge und der Größe der Nanopartikel durchgeführt. Dazu wurden sechs verschiedene Volumina zwischen 5 und 200 μL von Goldnanopartikellösungen, deren Partikelgröße $3.5 \pm 0.7 \text{ nm}$ (Keime) oder $16 \pm 1 \text{ nm}$ (Partikel der Bastusmethode) verwendet. Die im folgenden vorgestellten Ergebnisse gelten für beide Partikelgrößen.

In der logarithmischen Auftragung der normierten Intensität der Bande bei 400 nm (Abbildung 13.4a und 13.4c) ist erkennbar, dass bei kleinen Volumina (5 μL) einer 0.25 mM Goldnanopartikellösung der Graph im Wesentlichen nach der Induktionsperiode linear abfällt. Wird die Katalysatormenge auf 10 bis 200 μL erhöht, verändert sich der lineare Verlauf hin zu dem in dieser Arbeit bereits vorgestellten zweistufigen Mechanismus. Der erste lineare Abfall kann wie oben erwähnt, mit der Bildung des Zwischenprodukts 4-*N*-Hydroxyaminophenol begründet werden, während der zweite Abfall der Bildung des Produkts zu geschrieben werden kann. Ein zweistufiger Mechanismus ist mit dieser Arbeit bewiesen. Dies ist äußerst bemerkenswert und wurde bisher noch nicht in der Literatur beobachtet.

Betrachtet man die Geschwindigkeitskonstanten des 4-Elektronenschritts und des 2-Elektronenschritts (Abbildung 13.4b und 13.4d), fällt auf, dass der erste Schritt wesentlich stärker von der Menge des Katalysators abhängig ist als der Zweite. Dies gilt sowohl für die Keime, als auch für die Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von $16 \pm 1 \text{ nm}$. Beide Geschwindigkeitskonstanten steigen linear mit der Menge des Katalysators an. Jedoch ist der Anstieg für die Bildung von 4-*N*-Hydroxyaminophenol wesentlich stärker. Somit laufen beide Teilschritte zwangsläufig auf der Katalysato-

roberfläche ab.

Generell kann für diese Reaktion abgeleitet werden, dass die Geschwindigkeit der Bildung des Zwischenprodukts unmittelbar von der Katalysatormenge abhängig ist. Es können daher drei kinetische Regime der Katalyse in Abhängigkeit der Katalysatormenge (Abbildung 13.5) abgeleitet werden. Im ersten Regime bei geringen Katalysatormengen dominiert der 2-Elektronenreduktionsschritt das Katalysegeschehen. In der logarithmischen Auftragung des Intensitätsverlaufes der Bande bei 400 nm zeigte nach einer Induktionsperiode einen flachen linearen Abfall. Die Daten können dahingehend interpretiert werden, dass zunächst der 4-Elektronenschritt abläuft, dann aber die Adsorption von 4-*N*-Hydroxyaminophenol auf der Oberfläche stärker als die Adsorption des Edukts ist. Somit ist die weitere Reduktion des Edukts zum Zwischenprodukt, wenngleich sie schneller abläuft, auf der Oberfläche unterdrückt. Es wird im Wesentlichen die Reduktion des 4-Hydroxyaminophenols zum 4-Aminophenol gemessen. Die freiwerdenden Adsorptionsplätze werden sofort durch das Edukt belegt, welches weiter zum Zwischenprodukt reagiert. Es herrscht somit an der Katalysatoroberfläche eine konstante Konzentration an 4-*N*-Hydroxyaminophenol. Bei Erhöhung der Katalysatormenge und somit bei Vergrößerung der Katalysatoroberfläche liegt ein anderes kinetisches Regime vor. Dann ist der erste Reduktionsschritt ebenfalls messbar. Es ist ein steiler Abfall der Absorption der Bande bei 400 nm zu beobachten. Dem einher geht die Bildung in der logarithmischen Auftragung der Absorptionsintensität der Bande bei 307 nm. In diesem zweiten kinetischen Regime kann ein Teil des Zwischenprodukts von der Oberfläche des Katalysators desorbieren. Die Reduktionsäquivalente werden von der sehr schnellen 4-Elektronenreduktion verbraucht, sodass eine hohe Konzentration des Zwischenprodukts 4-*N*-Hydroxyaminophenol vorliegt. Daher besitzt das Zwischenprodukt eine höhere Verweilzeit auf der Oberfläche und kann auch von der Oberfläche desorbieren. Ist die Katalysatoroberfläche wiederum vollständig bedeckt, steht der 4-Elektronenschritt im Gleichgewicht mit dem 2-Elektronenschritt und durch die stärkere Adsorption des Zwischenprodukts wird die Gesamtreaktion von dem 2-Elektronenschritt dominiert. Bei dem dritten kinetischen Regime ist die Katalysatorfläche so groß, dass die Gesamtreaktion vom 4-Elektronenschritt bestimmt wird. Das Zwischenprodukt bleibt auf der Oberfläche adsorbiert und auch der 2-Elektronenschritt verläuft schneller.

Allgemein betrachtet, kann aus diesen Ergebnissen die Erkenntnis für eine Anwendungen in unterschiedlichsten Bereichen gewonnen werden, dass die Vergrößerung der Katalysatoroberfläche dazu führen kann, dass Zwischenprodukte in der Reaktionsmischung sichtbar werden. Unter normalen Bedingungen führt eine Vergrößerung der Katalysatoroberfläche dazu, dass die Reaktion schneller wird und somit Zwischenprodukte von den vergleichsweise langsamen Messmethoden nicht erfasst werden können. Wird jedoch bei der Vergrößerung die Bildung des Zwischenprodukts stärker als die Gesamtreaktion beschleunigt, so wird das Zwischenprodukt in der Reaktionsmischung sichtbar.

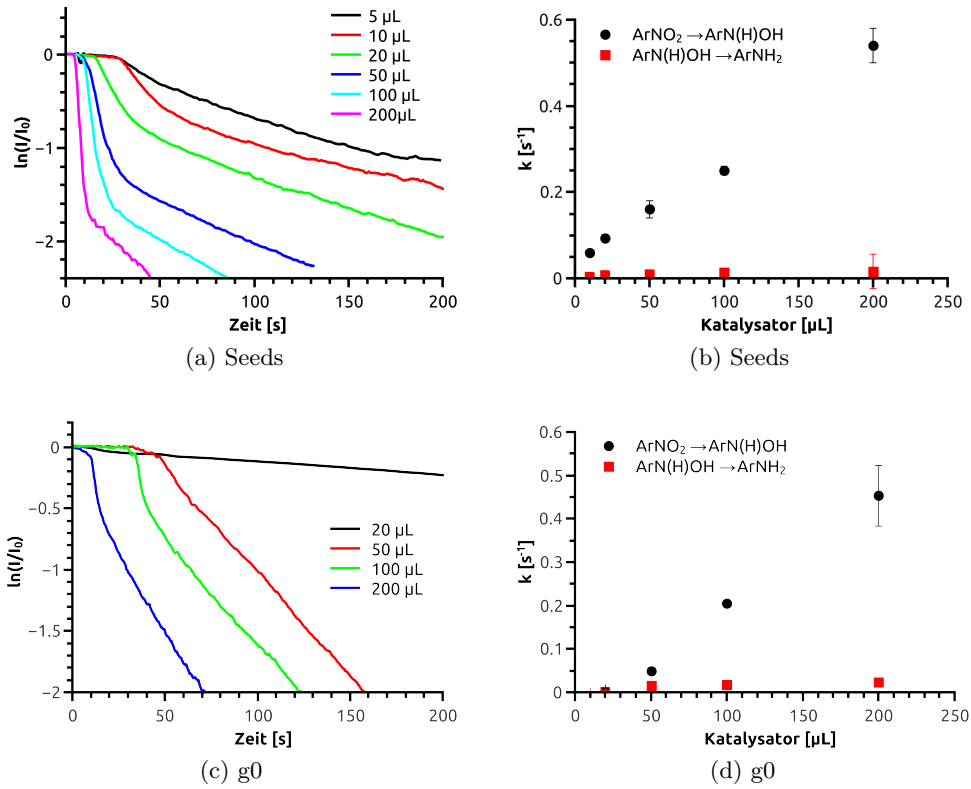


Abbildung 13.4: Darstellung der Auftragung der der normierten logarithmischen Absorptionsintensität der Bande bei 400 nm in Abhängigkeit von der Zeit für unterschiedliche Katalysatormengen (a und c) sowie die Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Katalysatormenge für die beiden Teilschritte (b und d): Es wurden Keime (a, b) sowie 16 nm große Nanopartikel (c, d) verwendet.

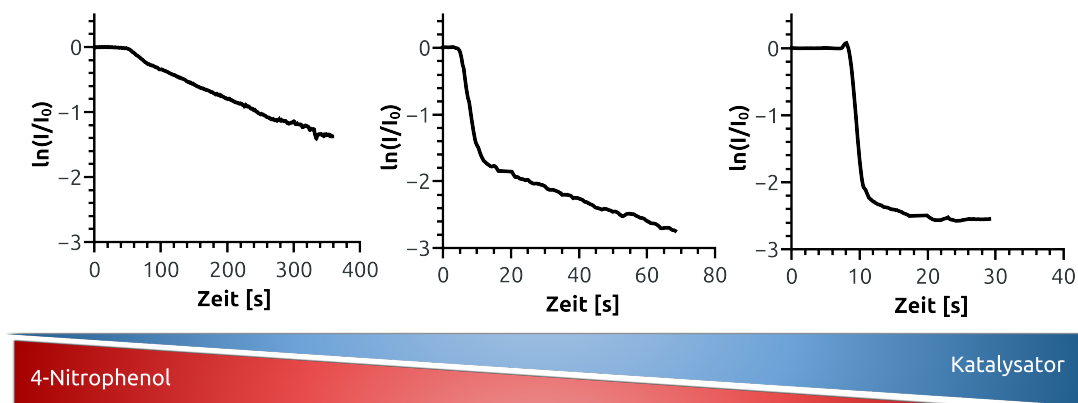


Abbildung 13.5: Darstellung der drei unterschiedlichen Regime in Abhängigkeit von dem Verhältnis von 4-Nitrophenol zu Goldnanopartikeln.

Einfluss von CTAB auf den Mechanismus

Wie im vorherigen Kapitel erläutert, hat die Ligandensphäre einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol. Um den Einfluss der Ligandensphäre besser zu verstehen, wurde CTAB zu den Katalysatoren hinzugegeben. Dazu wurden Nanopartikeln in der Größe von 3.1 ± 0.7 nm und 16 ± 1 nm sowie ein konstantes Volumen an CTAB eingesetzt. Die Geschwindigkeit des 4- bzw. 2-Elektronenschritts wurde in Abhängigkeit von den Volumen der Nanopartikellösung beider Partikelgrößen ermittelt (Abbildung 13.6). Generell gilt, dass die Geschwindigkeit der Umsetzung durch den Zusatz von CTAB erhöht wird. Dabei ist der Einfluss auf den 4-Elektronenschritt, sowohl für die Keime, als auch für die größeren Nanopartikel weitaus größer. Daraus lässt sich ableiten, dass CTAB das Adsorptions/Readsorptionsgleichgewicht des 4-*N*-Hydroxyaminophenols dahingehend beeinflusst, dass eine schnelle Desorption des Zwischenprodukts begünstigt ist. Das Detektieren des Zwischenprodukts wurde somit schon bei geringer Katalysatoroberfläche möglich. Der Einfluss des CTABs nimmt mit steigender Oberfläche ab. CTAB kann als oberflächenaktiver Ligand in die Reaktion eingreifen, so dass der 4-Elektronenschritt begünstigt ist. Dadurch, dass auch die Desorption des 4-Aminophenols begünstigt wird, läuft die gesamte Reaktion schneller ab. Dies erklärt einen Aspekt des Einflusses von CTAB auf die katalytische Umsetzung des 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol der wie die mizellare Katalyse zu einer Beschleunigung dieser Reaktion führt.

13.2 Variation der Konzentration von 4-Nitrophenol und Natriumborhydrid

Die Variation der Konzentration von 4-Nitrophenol und Natriumborhydrid wurde durchgeführt um die Aussagen von Ballauff et al.^[80] hinsichtlich des Langmuir-

13.2 Variation der Konzentration von 4-Nitrophenol und Natriumborhydrid

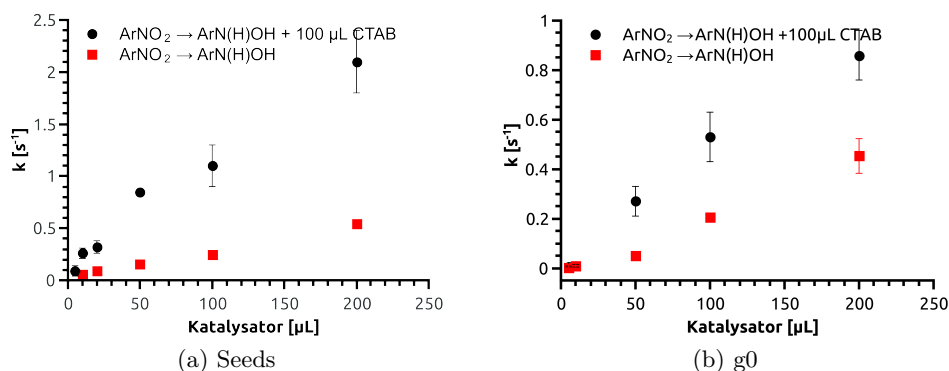


Abbildung 13.6: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Katalysatormenge mit und ohne Zusatz von CTAB für die erste Teilreaktion: Es wurden Keime (a) und 16 nm große Nanopartikel verwendet.

Hinschelwood-Mechanismus zu bestätigen. Dazu wurden 16 nm große Goldnanopartikel der Bastusmethode als Katalysatorsystem genutzt. Die Konzentration von 4-Nitrophenol wurde in einem Bereich von 0.005 bis 0.06 mM variiert, während die Konzentration von Natriumborhydrid im Bereich von 0.0033 bis 0.033 mM lag. Die Konzentration von 4-Nitrophenol in der Lösung wurde in letzterem Experiment auf 0.025, 0.05 und 0.1 mM eingestellt. Betrachtet man die Daten, die Ballauff et al. veröffentlicht hat, ist festzustellen, dass sie lediglich den zweiten Schritt, die Reduktion des 4-*N*-Hydroxyaminophenols, ausgewertet haben. Die 2-Elektronenreduktion verläuft folglich nach einem Langmuir-Hinschelwood-Mechanismus. Bisher ungeklärt ist, wie sich der 4-Elektronenreduktionschritt verhält. Zur Überprüfung der eigenen Ergebnisse wurden ebenfalls die Auswertung des 2-Elektronenschrittes durchgeführt. Bei Betrachtung des Verlaufs der Geschwindigkeitskonstanten (Abbildung 13.7 und 13.8) kann eine große Ähnlichkeit zu dem Verlauf der Daten der Gruppe von Ballauff gefunden werden. Generell ist die Reaktion bei den eigenen Arbeiten schneller, was jedoch an der größeren Gesamtoberfläche der Goldnanopartikel und der damit erhöhten Anzahl der aktiven Zentren liegt. Der Langmuir-Hinschelwood-Mechanismus kann für den zwei Elektronenschritt bestätigt werden. Jedoch ergeben sich bei der Auswertung im Falle von geringen Konzentrationen des 4-Nitrophenols (erstes kinetisches Regime) Schwierigkeiten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist so groß, dass schlecht bis gar nicht zwischen dem 4-Elektronen- und dem 2-Elektronenschritt unterschieden werden kann. Um exakte Angaben in einem breiten Konzentrationsbereich und in Abhängigkeit der Oberflächengröße zu machen, benötigt es noch weitere Untersuchungen.

Betrachtet man jedoch die bisherigen Ergebnisse und zieht Modellvorstellungen zu Rate, ist ein zweifacher Langmuir-Hinschelwood-Mechanismus am wahrscheinlichsten. Eine Adsorption der Nitroaromaten wird allgemein angenommen, da bereits

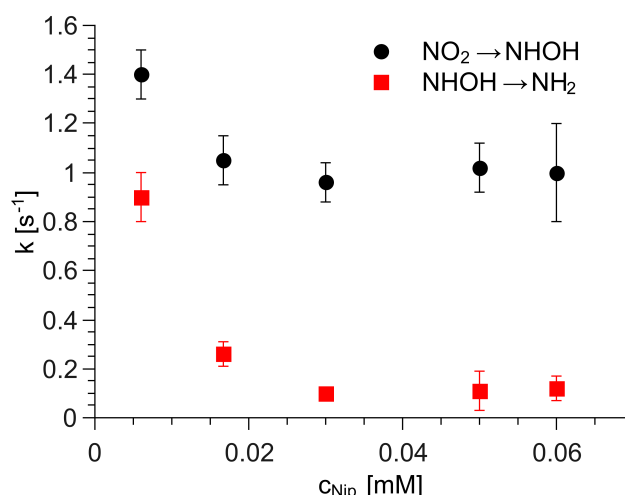
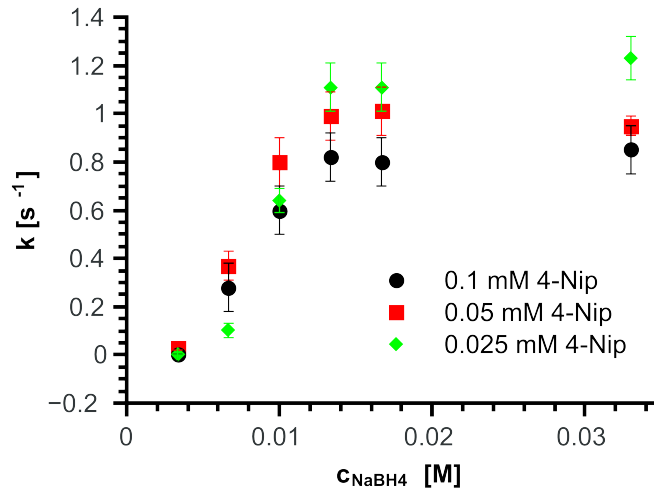


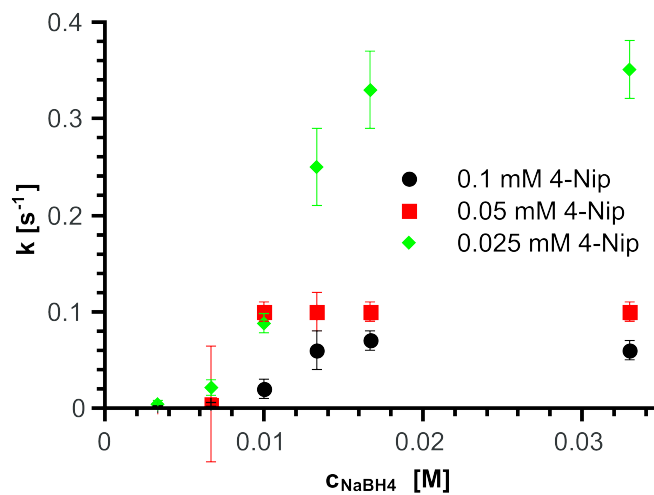
Abbildung 13.7: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Konzentration an 4-Nitrophenol für beide Teilreduktionsschritte.

theoretische Rechnungen gezeigt haben, dass die Adsorption an einer Goldoberfläche mit einer Elektronenübertragung von der Oberfläche in das Stickstoffatom der Nitrogruppe verbunden ist. Weiterhin ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Oberflächengröße trotz eines Überschusses von Natriumborhydrid ein experimenteller Beleg dafür, dass Nitroaromaten auf der Goldoberfläche während der Reaktion gebunden sind. Es bleibt die Frage zu klären, ob das gebundene 4-Nitrophenol mit in der Lösung vorliegendem Borhydridionen oder mit einer auf der Oberfläche adsorbierten Spezies reagiert. Aus der Forschung hinsichtlich der Wasserstoffspeicherung ist bekannt, dass Wasserstoff leicht an der Oberfläche von Metallpartikeln aus Natriumborhydrid gewonnen werden kann. In einer umfangreichen Studie von Guella wurden die Einzelschritte der katalytischen Zersetzung von Natriumborhydrid ermittelt.^[Guella2007] Es lässt sich daraus ableiten, dass bei einem Überschuss an Natriumborhydrid in der Lösung die Adsorption von Borhydridionen und die nachfolgende Übertragung einer hydridischen Spezies schneller als die Absorption von 4-Nitrophenol ist. Ähnliche Befunden lieferten auch die Untersuchungen von Ballauff et al.^[80] Die eigenen Untersuchungen zeigen jedoch auch, dass die Katalysegeschwindigkeit abhängig von der Konzentration von Natriumborhydrid ist (Abbildung 13.8). Je geringer die Konzentration in der Lösung ist, desto langsamer ist auch die Umsetzung. Bei geringen Konzentration ist jedoch noch ein 2.5-facher Überschuss von Natriumborhydrid vorhanden, sodass immer noch von einem Reaktionsmechanismus pseudo-erster Ordnung ausgegangen werden kann. Ein Eley-Rideal-Mechanismus ist aus den obengenannten Gründen für den ersten Schritt unwahrscheinlich. Zum einen ist die Adsorption von Natriumborhydrid schnell und zum anderen wird die Reaktion nicht durch eine Adsorption der Spezies kontrolliert. Dies kann ausgeschlossen werden, weil die Geschwindigkeitskonstante in dem betrachteten Bereich nicht in

13.2 Variation der Konzentration von 4-Nitrophenol und Natriumborhydrid



(a) 1. Reduktionsschritt



(b) 2. Reduktionsschritt

Abbildung 13.8: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Konzentration an Natriumborhydrid für unterschiedliche 4-Nitrophenol-Konzentrationen: Es wurde der erste (a) und der zweite Reduktionsschritt (b) betrachtet.

die Sättigung läuft, wie es für einen Eley-Rideal-Mechanismus geschehen müsste. Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sowohl von Natriumborhydrid, als auch von 4-Nitrophenol besitzt ein Maximum, sodass die Schlussfolgerung eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus' logisch ist. Es kann folglich angenommen werden, dass Natriumborhydrid ebenfalls auf der Oberfläche in Form einer hydridischen Spezies für eine hinreichend lange Zeit adsorbiert ist. Der wahrscheinliche Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für die erste Teilreaktion mit adsorbierten hydridischen Spezies ist in Abbildung 13.9 schematisch zusammengefasst.

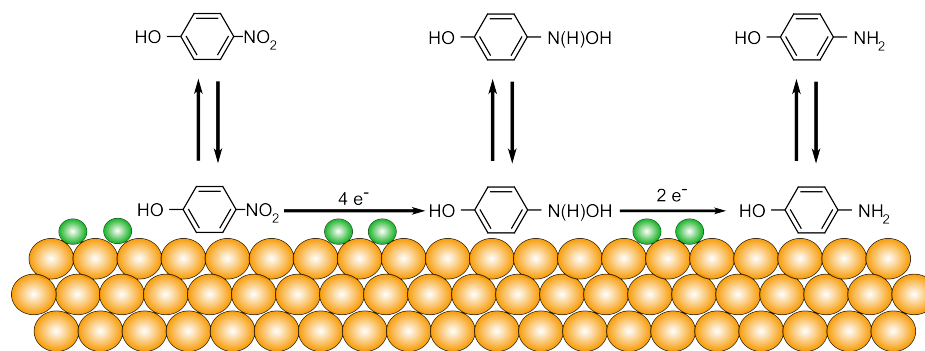


Abbildung 13.9: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus' an der Oberfläche der Goldnanopartikel: Nach der Adsorption von 4-Nitrophenol (4-Nip wird dieses mittels adsorbierter hydridischer Spezies in einem 4-Elektronenschritt zu 4-Hydroxyaminophenol reduziert, welches desorbiert und im UV-Vis-Spektrum detektiert wird. Nach dessen Readsorption wird es an der Oberfläche mittels weiterer adsorbierter Hydridspezies zu 4-Aminophenol in einer 2-Elektronenreduktion umgesetzt.

14 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass Goldnanopartikel ein gutes Modellsystem darstellen, um den Einfluss verschiedenster Parameter auf die katalytische Reduktion von Nitroaromaten zu Aminoaromaten mit Natriumborhydrid zu untersuchen. Goldnanopartikel sind auf Grund ihrer vielfältigen Modifikationsmöglichkeiten hinsichtlich ihrer Form, Größe und Stabilisierung und auf Grund der relativ leichten Synthese von Nanopartikeln mit den gewünschten Eigenschaften besonders gut für systematische Untersuchungen geeignet. Die Charakterisierung der nanoskopischen Partikel erfolgte mittels AFM, TEM, UV-Vis-Spektroskopie, SAXS und ASAXS. Die Reduktion von Nitroaromaten wurde UV-Vis-spektroskopisch verfolgt, um quantitative und qualitative Aussagen über die Größe des Einflusses der untersuchten Parameter zu erhalten.

Zu Beginn der Arbeit wurde ein System von monodispersen in mehreren Wachstumschritten synthetisierten Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von 3.5, 10, 13, 28 und 56 nm vorgestellt, wobei Natriumcitrat und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Liganden eingesetzt wurden. In dieser komplexen Reaktionsmischung von sphärischen Nanopartikeln mit einem gemischten Ligandensystem zeigte sich überraschenderweise bei der Modellreduktion ein Aktivitätsmaximum für Goldnanopartikel mit einem **Durchmesser von 13 nm**. Dieses System stellte den Ausgangspunkt der weiteren Untersuchungen dar. Im Hinblick auf eine Interpretation dieses Befundes wurden drei vielversprechende Ansätze detaillierter verfolgt. Diese waren die Form der Goldnanopartikel, die Größe des Substratmoleküls und die Ligandensphäre um die Goldnanopartikel.

Der Einfluss der **Form** der Goldnanopartikel wurde am Beispiel der Goldnanostäbchen untersucht. Dazu wurden Goldnanostäbchen mit einem Durchmesser von 22 ± 1 nm und einem Aspektverhältnis von 1.4 bis 6.3 nach einer modifizierten Keimwachstumsmethode hergestellt. Kurze Goldnanostäbchen sind dabei aktivere Katalysatoren als sphärische Partikel mit einer Größe von 3.5 bzw. 5.5 nm. Adsorptionsmechanismen wurden zwar in diesem Zusammenhang diskutiert, allerdings deuteten die Ergebnisse eher auf einen Einfluss der Ligandensphäre hin. Die **Größe des Substratmoleküls** wurde am Beispiel von Nitrobenzol und 1-Nitropyren untersucht. Hier wurde gezeigt, dass die Größe des Substrats für beide Modellspezies zwar einen schwachen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, jedoch wurde wiederum ein Aktivitätsmaximum bei 13 nm großen Goldnanopartikeln gefunden. Im Gegensatz dazu konnte in einer umfangreichen Studie zum ersten Mal nachgewiesen werden, dass **Liganden** einen bis jetzt unbeschriebenen Einfluss auf die mit Nanopartikeln katalysierte Reaktion besitzen. Bei der Variation der Konzentration der Liganden und der Art des Liganden führte insbesondere die Anwesenheit von **CTAB**

zu einer erheblichen Reaktionsbeschleunigung. Dies gilt sowohl für die Reduktion von 4-Nitrophenol, als auch für die Reduktion von Kaliumhexacyanoferrat(III) und kann als universelles Konzept aufgefasst werden. In diesem Zusammenhang wurden zwei Interpretationsmodelle für die Ursache dieses Phänomens diskutiert. Zum einen wurde der direkte Einfluss von CTAB als oberflächenaktiver Ligand und zum anderen die Bildung von **Mizellen** als Mikroreaktoren genannt. Die Untersuchungen zeigten, dass beide Modelle bei der Katalyse zum Tragen kommen.

Weiterhin wurden elektrostatisch stabilisierte Goldnanopartikel in fünf verschiedenen Durchmessern von 3 bis 5 nm hergestellt und als Katalysatoren für die Modellreduktion von 4-Nitrophenol eingesetzt. Dabei wurde eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Oberflächengröße bzw. der Größe der eingesetzten Goldnanopartikel nachgewiesen, deren Stärke in Einklang mit bereits veröffentlichten oberflächenabhängigen Ergebnissen steht. Bemerkenswert ist jedoch, dass ein Zusatz von **Natriumcitrat** zu diesen schwach stabilisierten Nanopartikeln zu einer Verringerung der Katalyseaktivität führt, während ein Zusatz von **CTAB** eine 10-fache Aktivitätssteigerung hervorruft.

Zusätzlich wurde der Austausch der Ligandensphäre von Natriumcitrat durch Adipinsäure, Natriumdodecylsulfat, Oxalsäure, Tetraoctylammoniumbromid und Cetylpyridiniumchlorid untersucht. Die Ergebnisse der mit diesen Nanopartikeln katalysierten Modellreduktion deuten auf einen positiven Einfluss von langen Ketten im Ligandenrückgrat, der Anwesenheit von Stickstoff und positiver Ladung hin. Qualitative Untersuchungen zeigten darüber hinaus, dass die Änderung der Ligandensphäre, sofern ein starker Überschuss an Liganden verwendet wurde, bemerkenswerterweise keine Änderung der Form oder der Größe der Nanopartikel bewirkte. Hervorzuheben ist weiterhin, dass sich CTAB als starker Austauschpartner hinsichtlich Natriumcitrat und elektrostatisch stabilisierenden Polyborsäurespezies erwies.

Aus diesen Erkenntnissen lässt sich schlussfolgern, dass die Anwesenheit von CTAB in der Katalyse mit 13 nm großen Partikeln zu einer **Überlagerung des Größen- und des Ligandeneffekts** führt. Die Konzentration an CTAB in den Goldnanopartikellösungen war in diesem Fall ausreichend, um die Aktivität bei einer Partikelgröße von 13 nm auf dieses Maximum anzuheben. Die Messungen haben gezeigt, dass der Zusatz von CTAB bei kleinen Goldnanopartikeln ebenfalls zu einer Aktivitätssteigerung führt. Der erhaltene reziproke Zusammenhang zwischen Größe und Aktivität der Goldnanopartikel konnte so in das Modell der Oberflächenabhängigkeit der Katalyse integriert werden. Damit liegt die Ursache für das Aktivitätsmaximum bei 13 nm darin begründet, dass zwar formal mit zunehmendem Durchmesser bzw. abnehmender Oberfläche die Aktivität sinkt, was jedoch durch den positiven Effekt der erhöhten Konzentration von CTAB teilweise kompensiert wird.

Das Verständnis zu den Teilschritten der Reduktion von Nitroaromaten ist mit dieser Studie substanziell erweitert worden. Es wurde ein [4+2]-Reduktionsmechanismus für diese Reaktion vorgeschlagen. Er setzt sich aus einem Langmuir-Hinschelwood-, gefolgt von einem Langmuir-Hinschelwood-Adsorptionsmechanismus zusammen. Der 4-Elektronenschritt entspricht der Umsetzung von 4-Nitrophenol bzw. Nitrobenzol zu dem entsprechenden **Hydroxylaminderivat**. Der darauf folgende 2-Elektronenschritt

läuft durchschnittlich um den Faktor 10 langsamer ab und wird der Reaktion des Hydroxylaminderivates zu Anilin bzw. 4-Aminophenol zugeschrieben. Für beide Teilreaktionen wird ein Überschuss von NaBH_4 , sowie eine pseudo-erste-Ordnung-Reaktionskinetik vorausgesetzt. Systematische Untersuchungen zur Abhängigkeit der Konzentrationen von 4-Nitrophenol und Natriumborhydrid belegen diesen bisher beispiellosen **[4+2]-Mechanismus** bei der Katalyse mit Goldnanopartikeln in kolloidaler Phase.

Der Einfluss von CTAB auf den Mechanismus ist ebenfalls untersucht worden. Es wird bei Anwesenheit von CTAB bevorzugt Hydroxyaminophenol gebildet. CTAB fungiert dabei als Inhibitor der letzten 2-Elektronenreaktion, weshalb es zu einer Anreicherung kommt. Der Bedeutung der Ligandensphäre wurde damit ebenso in dieses Modell integriert, sodass ein vollständiges Bild über die Einflussgrößen sowohl des Katalysators mit seiner Größe und Form, sowie der Ligandensphäre als auch des Nitroaromaten gewonnen werden konnte. Die umfassenden Kenntnisse über die Reduktion von 4-Nitrophenol über 4-*N*-Hydroxyaminophenol zu 4-Aminophenol erweitern das Verständnis dieses katalytischen Modellsystems für die Katalyse mit Metallnanopartikeln.

Weiterhin wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärt, dass in einem bimetallicen Gold-Palladium Nanopartikel mit geringem Palladiumgehalt sich Legierungen an der Oberfläche des Nanopartikels bilden: Es entstehen keine Kern-Schale-Strukturen, vielmehr bilden sich kleine Inseln aus Palladiumclustern auf der Oberfläche des Goldnanopartikels. Darüber hinaus beeinflusst die Anwesenheit von Palladium auf der Goldoberfläche die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin. Während die Konzentration bzw. Größe des Goldnanopartikelkerns die Geschwindigkeit der Bildung von Phenylhydroxylamin begünstigt, steigert ein wachsender Anteil von Palladium die Umsetzung von Phenylhydroxylamin zu Anilin. Daraus ist zu schlussfolgern, dass die 2-Elektronenreaktion bevorzugt in der Nähe bzw. auf dem Palladiumpartikel abläuft. Dieser Effekt ist erstaunlicherweise für die vorgestellte Modellreaktion ebenfalls noch nicht beschrieben worden.

Insgesamt konnte in dieser beispiellosen Arbeit über die Einflussgrößen von Nanopartikeln gezeigt werden, dass kleine Goldnanopartikel mit einer hohen Oberfläche in Anwesenheit von CTAB 4-Nitrophenol besonders effizient zu 4-Aminophenol umsetzen können. Begünstigt wird diese Reaktion außerdem durch die Anwesenheit von 3 % bis 6 % Palladium im Goldnanopartikel. Darüber hinaus ist ***N*-Arylhydroxylamin** als wichtiges Intermediat in der Lösung der Reduktion erstmals nachgewiesen worden. Drei kinetische Regime werden für die Reduktion von 4-Nitrophenol gefunden und geben Einblick in die Oberflächenreaktion von Nitroaromaten an Goldnanopartikeln. Somit ist das Wissen im Bereich der kolloidalen Katalyse substanziell erweitert worden und leistet wichtige Beiträge für weitere katalytischen Untersuchungen.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie
ASAXS	Anormale Kleinwinkelstreuung
Cit	Citrat
CPC	Cetylpyridiumchlorid
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CTA	Cetyltrimethylammonium
GISAXS	Streifende Kleinwinkelstreuung
PVP	Polyvinylpyrolidon
SAXS	Kleinwinkelstreuung
STM	Rastertunnelmikroskopie
STS	Rastertunnelspektroskopie
TDAB	Tetradodecyltrimethylammoniumbromid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOAB	Tetraoctylammoniumbromid
vgl.	vergleiche
XAFS	Röntgenfluoreszenzspektroskopie
4-Nip	4-Nitrophenol
4-Amp	4-Aminophenol
4-HAmp	4-Hydroxyaminophenol

Publikationsliste

- “Novel nanoscaled molecular rods consisting of seven annulated heterocycles as scaffold for multiple sugar units” M. A. Ameen, S. Karsten, R. Fenger, J. Liebscher, *Tetrahedron Letters* **2010**, 51, 4328-4330.
- “High reproducible long-term stable silver sub-surface ion-exchanged glasses for SERS applications” A. Simo, V. Joseph, R. Fenger, J. Kneipp, K. Rademann, *ChemPhysChem* **2011**, 12, 1683-1688.
- “Morphological Diversity of Caffeine on Surfaces: Needles and Hexagons” A. Sarfraz, A. Simo, R. Fenger, W. Christen, K. Rademann, U. Panne, F. Emmerling, *Cryst. Growth and Design* **2012**, 12, 583-588.
- “Bismuth Hexagons: Facile Mass Synthesis, Stability and Applications” T. Som, A. Simo, R. Fenger, G. V. Troppenz, R. Bansen, N. Pfänder, F. Emmerling, J. Rappich, T. Boeck, K. Rademann, *ChemPhysChem* **2012**, 13, 2162-2169.
- “Size dependent catalysis with CTAB-stabilized gold nanoparticles” R. Fenger, E. Feritta, H. Kirmse, A. F. Thünemann, K. Rademann, *PCCP* **2012**, 14, 9343-9352.
- “Catalytically highly active bimetallic Gold/Palladium nanoclusters: Relationship between nanostructure and catalytic activity” A. Haas, R. Fenger, E. Feritta, K. Rademann, *J. Appl. Cryst.* accepted.
- “Gold Nanoparticle Based Enhancement of Singlet Oxygen Luminescence in Aqueous Environment”, T. Bornhütter, R. Fenger, R. Menting, V. May, K. Rademann, B. Röder, *Jou. Phys. Chem. C* submitted.
- “The Two-Step Reduction Mechanism of Aromatic Nitro Compounds by Colloidal Gold: A Kinetic Perspective”, R. Fenger, K. Rademann, *Angew. Chem.* submitted.
- “Active Sites in Bimetallic Nanoparticles”, R. Fenger, E. Feritta, S. Haas, K. Rademann, *Journal for Catalysis* in preparation.
- “Ligand-Controlled Catalysis”, R. Fenger, F. Fischer, Ch. Schaumberg, K. Rademann, *Jou. Am. Chem. Soc.* in preparation.
- “Goldnanorods in Catalysis”, R. Fenger, F. Fischer, Ch. Schaumberg, K. Rademann, *Jou. Am. Chem. Soc.* in preparation.

Konferenzbeiträge

1 Vorträge

- *Gold Nanoparticle Catalysis* R. Fenger, H.-J. Freund, A. Thünemann, K. Rademann *IMPRS-CS* **2010**, Berlin, D.
- *Size Dependent Gold Nanoparticle Catalysis*
R. Fenger, H.-J. Freund, A. Thünemann, K. Rademann *Junior EuroMat* **2010**, Lausanne, CH.
- *Nanoscopic Gold and Catalysis*
R. Fenger, H.-J. Freund, K. Rademann *IMPRS-CS* **2011**, Berlin, D.
- *Step by Step Growth of Gold Nanoparticles and Gold Nanorods and their Behavior in Catalysis*
R. Fenger, H.-J. Freund, A. Thünemann, K. Rademann *Wissenschaftsforum* **2011**, Bremen, D.
- *Catalysis with nanoscopic gold*
R. Fenger, H.-J. Freund, A. Thünemann, K. Rademann *14. Frühjahrssymposium des JungChemikerForum* **2012**, Rostock, D.
- *Nano: past, present, future* R. Fenger Field Trips, *BMW Guggenheimlab* **2012**, Berlin, D.
- *Nanoscopic gold: size, shape, ligands* R. Fenger, F. Fischer, K. Rademann *27. Tag der Chemie* **2012**, Berlin, D.
- *Molecular factors in colloidal catalysis* R. Fenger, F. Fischer, K. Rademann *4. EuChemS* **2012**, Prag, CZ.

2 Posterbeiträge

- *XAFS on CTAB stabilized gold nanoparticles* W. Szczerba, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeyer, A. Thünemann, R. Fenger, K. Rademann *10th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science ISS-RNS* **2010**, Szklarska Porceba, PL.
- *Crystallization and Morphological Diversity of Caffeine on Surfaces: Needles and Hexagons* A. Sarfraz, A. Simo, R. Fenger, W. Christen, K. Rademann, E. Röbber, F. Emmerling, U. Panne *Tag der Chemie* **2010**, Berlin, D.

- *Gold Nanoparticle Catalysis: Size matters* R. Fenger, H.-J. Freund, A. Thünemann, K. Rademann *Junior EuroMat* **2010**, Lausanne, CH.
- *Size Dependent Gold Nanoparticle Catalysis* R. Fenger, H.-J. Freund, A. Thünemann, K. Rademann *3rd EuCheMS* **2010**, Nürnberg, D.
- *Screening the Metal Cluster Formation in Soda-Lime Silicate Glass* A. Simo, R. Fenger, K. Rademann *3rd EuCheMS* **2010**, Nürnberg, D.
- *Needles and Hexagons of Caffeine on Surfaces* A. Sarfraz, A. Simo, R. Fenger, W. Christen, K. Rademann, E. Röbber, F. Emmerling, U. Panne *Annual Conference of the British Association for Crystal Growth* **2010**, Manchester, UK.
- *Step by Step Gold Nanoparticle Synthesis and Catalytic Investigations* R. Fenger, H.-J. Freund, A. Thünemann, K. Rademann *2nd IMPRS-CS Workshop* **2011**, Tegernsee, D.
- *Gold Nanoparticle Catalysis: Size matters* R. Fenger, H.-J. Freund, A. Thünemann, K. Rademann *11. Frühjahrssymposium des JungChemikerForums* **2011**, Erlangen, D.
- *Seeding Growth approach for Catalysis* R. Fenger, H.-J. Freund, A. Thünemann, K. Rademann *1. Berliner Chemie Symposium* **2011**, Berlin, D.
- *Nanoscopic Gold in Catalysis* R. Fenger, F. Fischer, E. Fertitta, K. Rademann *IMPRS-CS Spring-Workshop* **2012**, Berlin, D.
- *Bismuth Hexagones: Synthesis and Applications* T. Som, R. Fenger, A. Simo, G. V. Troppenz, R. Bansen, N. Pfänder, F. Emmerling, J. Rappich, T. Boeck, K. Rademann *Mini-Symposium* **2012**, Berlin, D.
- *Nanoscopic gold: size, shape and ligands* R. Fenger, F. Fischer, E. Fertitta, K. Rademann *2. Berliner Chemie Symposium* **2012**, Berlin, D.
- *Molecular factors in colloidal catalysis* R. Fenger, F. Fischer, K. Rademann *27. Tag der Chemie* **2012**, Berlin, D.
- *Nanoscopic gold: size, shape and ligands* R. Fenger, F. Fischer, K. Rademann *6th International Conference on Gold* **2012**, Tokyo, JP.

Danksagung

Dank gebührt vielen Leuten, wenn gleich hier nicht alle Erwähnung finden können. Es sei vor allem den zahlreichen inspirierenden Gesprächspartnern auf Konferenzen gedankt, die die akademische Wissenschaft erst zu dem machen, was sie sein soll - ein Dialog zwischen Wissenschaftlern.

Ich möchte jedoch nicht umhinkommen mich persönlich bei den Weggefährten meiner wissenschaftlichen Laufbahn zu bedanken. Allen voran sei mein Doktorvater Prof. Dr. Klaus Rademann genannt. Ich danke Ihm vor allem dafür, dass er mich auf diese spannende und inspirierende Reise geschickt hat. Im besonderen nicht nur dafür, dass er mir die Rahmenbedingungen dafür ermöglicht hat sondern auch dafür, dass er ein steter Begleiter im Land des Unentdeckten war. Ich danke für die Freiheit mich in meinem Thema entfalten zu können, dass ich meinen eignen Weg in Richtung Ergebnisinterpretation finden konnte. Für die zahlreichen anregenden Gespräche, die häufig bis in den späten Abend hineinreichten möchte ich mich genauso bedanken, wie für die Geduld die Sie mir täglich entgegengebracht haben. Es ist eine Ehre für mich ein Stück meines Weges mit Ihnen gegangen zu sein.

Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Freund möchte ich ganz besonders für die Aufnahme in seine Schule am Fritz-Haber-Institut danken. Dort ist mir der Kontakt zu den herausragendsten Wissenschaftlern auf dem Gebiet der Katalyse unserer Zeit ermöglicht worden. Nicht nur das mein Wissen auf dem Gebiet der Festkörperphysik erweitert worden ist, vielmehr waren die inspirierenden Gespräche mit den Kollegen aus dem Fritz-Haber-Institut ein steter Grund seine eignen Ergebnisse in einem anderen Licht zu betrachten. Ganz besonders danke ich Ihnen für jede kritische Frage die Sie gestellt haben. Sie waren stets Anstoß zu einer neuen Interpretation meiner Ergebnisse.

Herr Prof. Dr. Ballauff möchte ich für seinen Einfluss auf meine wissenschaftliche Themenfindung danken. Dies geschah am Beginn unbewusst durch Ihre Veröffentlichungen, gipfelte jedoch in einem sehr umfassenden Gespräch über die aktuellen Ergebnisse auf dem Gebiet der Modellreduktion von Nitroaromaten. Vielen dank hierfür. Sie haben mich mehr beeinflusst als sie es denken.

Franziska Emmerling und Simone danke ich für die zahlreichen spontanen SAXS-Messungen und die langen Messnächte an der SAXS-Beamline. Ich habe unsere Unterhaltungen und den guten Kaffee stets sehr genossen.

Dem Arbeitskreis Rademann gilt mein besondere Dank für die alltägliche Unter-

Danksagung

stützung. Ich hoffe, dass ihr meine Spontanität und mein Ordnungswahn im Labor nicht allzu übel genommen habt. Christian möchte ich vor allem für seine langjährige Zusammenarbeit danken. Die kritische thematische Auseinandersetzung habe ich ebenso geschätzt wie die Tatsache, dass wir vieles gemeinsam umgekrempelt haben. Nicht zuletzt danke ich dir für deine geduldige Arbeit am TEM und beim Korrekturlesen meiner Arbeit. Robert danke ich für die aufopferungsvolle Mitarbeit bei all den großen und kleinen Projekten, die mir spontan außerhalb der Reihe in den Sinn gekommen sind. Franziska danke ich dafür, dass sie meine Gedankenblitze experimentell so umsetzen konnte, wie ich sie selbst nicht besser durchführen konnte ohne dabei den eigenen Weg aus dem Blick zu lassen. Anne, Thomas, Maria, Jörg, Tirtha und Adnan danke ich für die gute Atmosphäre bei uns und bei den vielen lustigen Momenten während meiner Zeit bei euch.

Edoardo, Franziska, Janek und Frieder danke ich für die wertvolle Mitarbeit an meinen wissenschaftlichen Projekten. Sei es in Form von Forschungspraktika, Master- oder Diplomarbeit. Es hat mir große Freude bereitet zu sehen, dass die Katalyse mit Nanopartikeln euch ebenso Freude bereit hat, wie sie für mich stete Herausforderung war.

Allen Freunden vom JungChemikerForum danke ich für die wunderbare Zusammenarbeit an den vielen gemeinsamen Projekten. Es ist schön Gesinnungsgenossen in ganz Deutschland kennengelernt zu haben. Dieser Austausch hat meinen Blickwinkel auf die eigene Forschung enorm erweitert. Im besonderen danke ich meinen Kollegen und Freunden vom JCF Berlin. Die Treffen, seien sie offizieller Natur oder außerhalb der Reihe, waren für mich willkommene Abwechslung vom Labor- bzw. Büroalltag. Ich danke euch für die Mitarbeit in den Projekten und für die schönen Momente bei Konferenzen und Klausurtagungen.

Dem Professorenkollegium danke ich, dass meine Vorschläge in den zahlreichen Gremien in denen ich mitarbeite, immer ernst genommen worden sind. Ich habe viel über universitäre Politik gelernt. Vielen Dank hierfür.

Ich danke auch meinen zahlreichen Inspirationsquellen - wo immer ihr auch gerade seit. Eure Freundschaft und die Gespräche sind ein wichtiger Teil von mir und werden mich auch weiterhin beeinflussen.

Mein Dank gilt vor allem auch meinen Eltern, die mit größtem Vertrauen in mich und meine Fähigkeiten meinen Weg begleitet haben. Nicht nur das ihr mich bei allen wichtigen Entscheidungen unterstützt habt, konnte ich immer meinen eigenen Weg gehen. Euch stolz zu machen, bedeutet das Größte für mich.

Das wichtigste bleibt zum Schluss. Ich danke dir, Sabrina, für deine liebevolle Unterstützung während all unserer gemeinsamen Jahre. Du warst für mich stets Inspiration, Ansporn und Ruhepol in Einem - Ich liebe dich.

Literatur

- [1] B. K. Teo, N. J. A. Sloane, *Inorganic Chemistry* **1985**, 4545–4558.
- [2] B. C. Gates, *Chemical Reviews* **1995**, 95, 511–522.
- [3] A. Kolmakov, D. W. Goodman, *Catalysis Letters* **2000**, 70, 93–97.
- [4] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 55, 55–75.
- [5] G. Frens, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift fuer Polymere* **1972**, 250, 736–741.
- [6] N. de Silva, J.-M. Ha, A. Solovyov, M. M. Nigra, I. Ogino, S. W. Yeh, K. Durkin, A. Katz, *Nature chemistry* **2010**, 2, 1062–8.
- [7] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [8] J. Polte, M. Herder, R. Erler, S. Rolf, A. Fischer, C. Würth, A. F. Thünemann, R. Kraehnert, F. Emmerling, *Nanoscale* **2010**, 2, 2463–9.
- [9] J. Wagner, Diss., **2007**, S. 220.
- [10] H. Xia, S. Bai, J. Hartmann, D. Wang, *Langmuir* **2010**, 26, 3585–9.
- [11] C. Ziegler, A. Eychmüller, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 4502–4506.
- [12] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, 147, 145–181.
- [13] A. M. Jackson, J. W. Myerson, F. Stellacci, *Nature materials* **2004**, 3, 330–6.
- [14] A. Ghosh, S. Basak, B. H. Wunsch, R. Kumar, F. Stellacci, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2011**, 50, 7900–5.
- [15] H.-J. Chen, D. Wen, *Nanoscale research letters* **2011**, 6, 198.
- [16] P. A. Bartlett, B. Bauer, S. J. Singer, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100, 5085–5089.
- [17] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Langmuir* **2001**, 17, 6782–6786.
- [18] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 7863, 5343–5344.
- [19] N. G. Bastús, J. Comenge, V. Puentes, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2011**, 27, 11098–105.

- [20] M. N. Martin, J. I. Basham, P. Chando, S.-K. Eah, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 7410–7.
- [21] B. Derjaguin, L. Landau, *Phys-Chim Acta USSR* **1941**, 633–570.
- [22] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids. The interaction of sol particles having a electric double layer*, Elsevier Pub Comp und Co., New York, **1948**, S. 203.
- [23] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Kolloid Zeitschrift* **1955**, *141*, 44–45.
- [24] J. Bockris, S. Khan, *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, Springer, New York, **1993**, S. 1046.
- [25] H. Schulze, *Journal für praktische Chemie* **1882**, *25*, 431–453.
- [26] W. B. Hardy, *Proceedings of the Royal Society of ...* **1899**.
- [27] D. H. Napper, A. Netschey, *Journal of Colloid and Interface Science* **1971**, 528–535.
- [28] D. H. Napper, *Journal of Colloid and Interface Science* **1977**, 390–408.
- [29] S. Jingyu, Steric Stabilization, Techn. Ber., Center for Industrial Sensors, Measurements Department Materials Science und Engineering Group Inorganic Materials Science, Columbus, **2002**, S. 45.
- [30] N. W. Ashcroft, D. N. Mermin, *Solid State Physics*, **1976**, S. 826.
- [31] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, **2010**, S. 552.
- [32] R Gans, *Annalen der Physik* **1912**, *344*, 881–900.
- [33] W. Ostwald, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1894**, *15*, 706.
- [34] W. Ostwald, *Physikalische Zeitschrift* **1902**, *3*, 313.
- [35] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angewandte Chemie* **1955**, *67*, 541–636.
- [36] A. Hashmi, D. Toste, *Modern Gold Catalyzed Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, Weinheim, **2012**, S. 402.
- [37] G. Somorjai, J. Y. Park, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2008**, *47*, 9212–28.
- [38] B. R. Cuenya, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3127–3150.
- [39] M. Haruta, *Catalysis Today* **1997**, 861.
- [40] M. Conte, C. J. Davies, D. J. Morgan, T. E. Davies, A. F. Carley, P. Johnston, G. J. Hutchings, *Catalysis Science and Technology* **2012**, DOI 10.1039/c2cy20478a.
- [41] R. Fenger, E. Fertitta, H. Kirmse, A. F. Thünemann, K. Rademann, *Physical chemistry chemical physics* **2012**, *14*, 9343–9.

- [42] K. M. Bratlie, C. J. Klierer, G. Somorjai, *The journal of physical chemistry. B* **2006**, *110*, 17925–30.
- [43] G. C. Bon, C. Louis, D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*, (Hrsg.: G. J. Hutchings), Imperial College Press, London, **2006**, S. 366.
- [44] M. Sterrer, T. Risse, U. Martinez Pozzoni, L. Giordano, M. Heyde, H.-P. Rust, G. Pacchioni, H.-J. Freund, *Physical Review Letters* **2007**, *98*, 1–4.
- [45] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, U. Landman, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2003**, *42*, 1297–300.
- [46] E. T. H. Zurich, C. Kartusch, Diss., **2012**.
- [47] T. V. Choudhary, D. W. Goodman, *Topics in catalysis* **2002**, *21*.
- [48] H. Borchert, D. Fenske, J. Kolny-olesiak, J. Parisi, K. Al-shamery, M. Bäumer, *Chemical Communications* **2007**, 2923–2926.
- [49] H. Bönemann, G. A. Braun, *Chemistry-A European Journal* **1997**, 2–4.
- [50] Q. Hua, K. Chen, S. Chang, H. Bao, Y. Ma, Z. Jiang, W. Huang, *RSC Advances* **2011**, *1*, 1200.
- [51] J. Y. Park, H. Lee, R. J. Renzas, Y. Zhang, G. A. Somorjai, *Nano letters* **2008**, 2–6.
- [52] R. Xu, D. Wang, J. Zhang, Y. Li, *Chemistry an Asian journal* **2006**, *1*, 888–93.
- [53] V. Komanicky, H. Iddir, K.-C. Chang, A. Menzel, G. Karapetrov, D. Hennessey, P. Zapol, H. You, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 5732–3.
- [54] N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science (New York N.Y.)* **2007**, *316*, 732–5.
- [55] S. Mostafa, F. Behafarid, J. R. Croy, L. K. Ono, L. Li, J. C. Yang, A. I. Frenkel, B. R. Cuenya, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 15714–9.
- [56] P. Nolte, A. Stierle, N. Y. Jin-Phillipp, N. Kasper, T. U. Schulli, H. Dosch, *Science (New York N.Y.)* **2008**, *321*, 1654–8.
- [57] E. K. Rideal, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1939**, *35*, 130.
- [58] D. D. Eley, E. K. Rideal, *Nature* **1940**, *146*, 401–402.
- [59] D. D. Eley, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *1950*, 34–38.
- [60] J. W. Jenkins, *Platinum Metals Review* **1984**, *28*, 98–148.
- [61] G. C. A. Schuit, N. H. G. de Boer, J. H. Van Dorgelo, L. L. Reijen, *Proc. Symposium Chemisorption* **1957**, 39–50.
- [62] I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **1921**, *17*, 607–620.

- [63] R. Fort, C. N. Hinshelwood, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **1930**, 129, 284–299.
- [64] I. Langmuir, *Transactions of the Faraday Society* **1922**, 17, 621–654.
- [65] M. Bowker, H. Houghton, K. C. Waugh, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1981**, 77, 3023–3036.
- [66] H. R. Gerberich, W. Keith Hall, *Nature* **1967**, 213, 1120.
- [67] S. K. Hashmi, D. F. Toste, *Modern Gold Catalyzed Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, **2012**, S. 402.
- [68] R. Downing, P. Kunkeler, H. van Bekkum, *Catalysis Today* **1997**, 37, 121–136.
- [69] H.-U. Blaser, A. Schnyder, H. Steiner, F. Rössler, P. Baumeister in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, Weinheim, 2nd, **2008**, S. 3284–3327.
- [70] A. Béchamp, *Annales de chimie et de physique* **1854**, 42, 186–196.
- [71] J. J. McKetta, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design: Volume 31 - Natural Gas Liquids and Natural Gasoline to Offshore Process Piping: High Performance Alloys*, Taylor und Francis, **1989**, S. 412.
- [72] F. K. Beilstein, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1864**, 130, 242–245.
- [73] R. A. Sheldon, *CHEMTECH* **1994**, 53, 38–46.
- [74] A. Corma, P. Serna, *Science* **2006**, 313, 332–344.
- [75] Y. Chen, J. Qiu, X. Wang, J. Xiu, *Journal of Catalysis* **2006**, 242, 227–230.
- [76] Keya Layek, M. L. Kantam, M. Shirai, D. Nishio-Hamane, T. Sasakid, H. Maheswarana, *Green Chemistry* **2012**, Accepted Manuscript.
- [77] X.-B. Lou, L. He, Y. Qian, Y.-M. Liu, Y. Cao, K.-N. Fan, *Advanced Synthesis and Catalysis* **2011**, 353, 281–286.
- [78] N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 196, 247–257.
- [79] K. Esumi, R. Isono, T. Yoshimura, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2004**, 20, 237–43.
- [80] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 8814–8820.
- [81] Y. Khalavka, J. Becker, C. Sönnichsen, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 1871–5.
- [82] M. R. Nunes, Y. Gushikem, R. Landers, J. Dupont, T. M. H. Costa, E. V. Benvenutti, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**, 63, 258–265.
- [83] Y. Wang, G. Wei, W. Zhang, X. Jiang, P. Zheng, L. Shi, A. Dong, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, 266, 233–238.

- [84] A. Pich, A. Karak, Y. Lu, A. K. Ghosh, H.-J. P. Adler, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, *6*, 3763–3769.
- [85] M. Zhang, L. Liu, C. Wu, G. Fu, H. Zhao, B. He, *Polymer* **2007**, *48*, 1989–1997.
- [86] M. Schrunner, F. Polzer, Y. Mei, Y. Lu, B. Haupt, M. Ballauff, A. Gödel, M. Drechsler, J. Preussner, U. Glatzel, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 1542–1547.
- [87] H. Wu, Z. Liu, X. Wang, B. Zhao, J. Zhang, C. Li, *Journal of colloid and interface science* **2006**, *302*, 142–8.
- [88] Y. Gao, X. Ding, Z. Zheng, X. Cheng, Y. Peng, *Chemical communications* **2007**, 3720–2.
- [89] S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S. Ghosh, T. Pal, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 4596–4605.
- [90] W. Liu, X. Yang, W. Huang, *Journal of colloid and interface science* **2006**, *304*, 160–5.
- [91] K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *298*, 7–11.
- [92] S.-H. Wu, C.-T. Tseng, Y.-S. Lin, C.-H. Lin, Y. Hung, C.-Y. Mou, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 789.
- [93] T. Huang, F. Meng, L. Qi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 13636–13642.
- [94] R. Bhandari, M. R. Knecht, *Catalysis Science and Technology* **2012**, *2*, 1360.
- [95] H. Yamamoto, H. Yano, H. Kouchi, Y. Obora, R. Arakawa, H. Kawasaki, *Nanoscale* **2012**, 4148–4154.
- [96] F. Haber, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1898**, *4*, 506–514.
- [97] M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, *Nano letters* **2011**, *11*, 946–953.
- [98] J. Perez-Juste, L. M. Liz-Marzan, S. Carnie, D. Y. C. Chan, P. Mulvaney, *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 571–579.
- [99] F. Frischer, Eine Frage der Länge, Techn. Ber., Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, **2011**, S. 46.
- [100] C. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nature Methods* **2012**, *9*, 671–675.
- [101] D. Nečas, P. Klapetek, *Central European Journal of Physics* **2011**, *10*, 181–188.
- [102] National Institut for Standards AndTechnology, *SANS Analysis 3*, **2011**.
- [103] Wave Metrics, *IGOR Pro 6*, **2011**.
- [104] M Haruta, *Journal of Catalysis* **1989**, *115*, 301–309.

- [105] D. Andreescu, T. K. Sau, D. V. Goia, *Journal of colloid and interface science* **2006**, *298*, 742–51.
- [106] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chemical reviews* **2004**, *104*, 293–346.
- [107] Q. Xu, S. Du, G. di Jin, H. Li, X. Y. Hu, *Microchimica Acta* **2011**, *173*, 323–329.
- [108] R. Fenger, Synthese von Gold- und Silbernanopartikeln: Synthese und katalytische Anwendungen, Techn. Ber., **2010**, S. 97.
- [109] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff, *Chemical Society reviews* **2012**, DOI 10.1039/c2cs35029g.
- [110] D Syomin, J Wang, B Koel, *Surface Science* **2001**, *495*, L827–L833.
- [111] D. Fenske, P. Sonström, J. Stöver, X. Wang, H. Borchert, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, M. Bäumer, K. Al-Shamery, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 198–205.
- [112] C. J. Johnson, E. Dujardin, S. a. Davis, C. J. Murphy, S. Mann, *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 1765–1770.
- [113] B. Nikoobakht, M. A. El-sayed, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 1957–1962.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung von Oberflächenplasmonen	21
2.2	Schematische Darstellung eines Kern-Schale-Nanopartikels und eines Nanostäbchens	25
3.1	Potentielle Energiekurve	28
3.2	Anzahl der Atome pro Nanopartikel	30
3.3	Schematische Darstellung des Eley-Rideal- und des Langmuir-Hinschelwood-Mechanismus'	37
3.4	Reaktionsschema der Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol	39
3.5	Serie von UV-Vis-Spektren während des Reaktionsverlaufes der Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol	40
3.6	Reaktionsschema für die Darstellung von primären Aminen aus den korrespondierenden Nitroverbindungen	45
3.7	Mechanismusvorschlag der Arbeitsgruppe von Ballauff	47
8.1	Schematische Darstellung der Größe und des Aufbaus der Goldnanopartikel	70
8.2	UV-Vis-Spektren der Goldnanopartikel	72
8.3	AFM-Aufnahme von Goldnanopartikeln nach der Keim-Wachstumsmethode	73
8.4	TEM-Aufnahmen zur Charakterisierung der Nanopartikel nach der Keim-Wachstumsmethode	75
8.5	SAXS-Streukurven zur Keim-Wachstumsmethode	76
8.6	Reaktionsschema der Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol	77
8.7	UV-Vis-Spektren der katalysierten Umsetzung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol	78
8.8	Logarithmische Auftragung des Verlaufs der normierten Absorption bei 400 nm	79
8.9	Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Goldnanopartikelgröße aus dem Keim-Wachstumsansatz	81
8.10	Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Goldnanopartikelgröße bei konstanter Oberfläche der Goldnanopartikel	81
8.11	Stabilität der Katalysatoren während der Reduktionsreaktion	82
9.1	Absorptionsspektren der Goldnanostäbchen	89
9.2	TEM-Aufnahmen und STEM-Aufnahmen der Goldnanostäbchen mit unterschiedlichem Aspektverhältnis	91
9.3	Aktivitätsverlauf der Goldnanostäbchen	92

10.1	UV-Vis-Spektren von Nitrobenzol, <i>N</i> -Phenylhydroxylamin und Anilin	97
10.2	Logarithmische Auftragung der normierten Intensität über die Zeit für die Absorptionsbanden bei 240 nm, 270 nm und 277 nm	98
10.3	Formales Reaktionsschema des 4+2-Elektronenmechanismus' für die Reduktion von Nitrobenzol	99
10.4	Zeitlicher Verlauf der normierten Intensität der Bande bei 277 nm für unterschiedlichen große Goldnanopartikel als Katalysatoren	100
10.5	Zeitlicher Verlauf der Intensität bei 240 nm für unterschiedlich große Goldnanopartikel als Katalysatoren	101
10.6	Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten für den 4- und den 2-Elektronenschritt in Abhängigkeit von der Goldnanopartikelgröße	102
10.7	UV-Vis-Spektren von 1-Nitropyren, <i>N</i> -Pyrenyldihydroxylamin und 1-Aminopyren	103
10.8	Logarithmische Auftragung der normierten Intensität der Bande bei 275 (1-Aminopyren) und 410 nm (1-Nitropyren) über die Zeit	105
10.9	Formale Reaktionsgleichung des 4+2-Elektronenmechanismus' für die Reduktion von 1-Nitropyren	105
10.10	Zeitlicher Verlauf der normierten Intensität der Bande bei 410 nm für unterschiedlich große Goldnanopartikel als Katalysatoren	106
10.11	Zeitlicher Verlauf der normierten Intensität der Bande bei 275 nm für unterschiedlich große Goldnanopartikel als Katalysatoren	107
10.12	Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten des 4- und des 2-Elektronenschrittes für unterschiedlich große Goldnanopartikel	107
11.1	Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten bei der Reduktion von 4-Nitrophenol mit Goldnanopartikel, die mit der Martinmethode gewonnen wurden	112
11.2	UV-Vis-Spektren der Goldnanopartikel aus der Martinmethode:	114
11.3	Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten der Reduktion von 4-Nitrophenol mit Goldnanopartikel aus der Martinmethode in Abhängigkeit des zugegeben Volumen an Natriumcitrat für alle Sets	116
11.4	Fotografie ursprünglich Citrat-stabilisierter Goldnanopartikellösungen mit unterschiedlicher CTAB-Konzentration	118
11.5	UV-Vis-Spektren der Goldnanopartikellösungen mit Citrat-Stabilisierung und unterschiedlichem Zusatz von CTAB	120
11.6	TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel vor und nach der Funktionalisierung mit CTAB	121
11.7	Darstellung der Aktivität der Goldnanopartikel, der Keim-Wachstumsmethode in Abhängigkeit von ihrer Größe mit und ohne Zusatz von CTAB	123
11.8	Schematischer Verlauf der Aktivität in Abhängigkeit der Größe der Nanopartikel	124
11.9	Mechanismus der mizellaren Katalyse	125

12.1	Fotografien der Gold- sowie Gold-Kern-Palladium-Schale-Nanopartikel- lösungen	129
12.2	UV-Vis-Spektren der Gold-Palladium-Nanopartikel	131
12.3	TEM-Aufnahmen der Proben A4 und A6	132
12.4	Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten für den 4- und den 2-E- lektronenschritt in Abhängigkeit von der Partikelgröße	135
12.5	Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten des 4- und 2-Elektronenschritts in Abhängigkeit von dem Palladiumanteil der Gold-Palladium-Nanopartikel der Reihe A	137
12.6	Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten des 4- und 2-Elektronenschritts in Abhängigkeit von dem Palladiumanteil der Gold-Palladium-Nanopartikel der Reihe B	138
12.7	[Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten des 4- und 2-Elektronenschritts in Abhängigkeit von dem Palladiumanteil der Gold-Palladium-Nanopartikel der Reihe C	139
12.8	Mechanismusvorschlag für die Reduktion von Nitrobenzol auf Palladium- Goldnanopartikeln	140
13.1	Zeitlicher Verlauf der UV-Vis-Absorption bei der Reduktion von 4-Nitro- phenol	142
13.2	Zeitlicher Verlauf der UV-Vis-Absorption bei der Reduktion von 4- Nitrophenol im Vergleich mit kommerziellem Nitrosobenzol	143
13.3	Reaktionsmechanismus an der Oberfläche der Goldnanopartikel	144
13.4	Darstellung der Auftragung der der normierten logarithmischen Ab- sorptionsintensität der Bande bei 400 nm in Abhängigkeit von der Zeit für unterschiedliche Katalysatormengen	147
13.5	Darstellung der drei unterschiedlichen Regime in Abhängigkeit von dem Verhältnis von 4-Nitrophenol zu Goldnanopartikeln	148
13.6	Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Katalysatormenge mit und ohne Zusatz von CTAB	149
13.7	Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Konzentration an 4-Nitrophenol für beide Teilreduktionsschritte	150
13.8	Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Konzentration an Natriumborhydrid für unterschiedliche 4-Nitrophenol- Konzentrationen	151
13.9	Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus' an der Oberflä- che der Goldnanopartikel	152

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die Synthesemethoden von Goldnanopartikeln	14
3.1	Übersicht über die selektive Reduktionen von substituierten Nitroaromaten mit Goldnanopartikelkatalysatoren	39
3.2	Übersicht über die Reduktionen von 4-Nitrophenol mit geträgerten Goldnanopartikeln als Katalysatoren	42
3.3	Übersicht über die Reduktionen von 4-Nitrophenol mit kolloidalen Goldnanopartikeln als Katalysatoren	43
4.1	Ansatzgrößen für die Goldnanopartikel nach der Martinmethode . . .	54
4.2	Übersicht über die in der Wachstumsphase verwendeten relativen Gold- und Palladiumstoffmengen	57
4.3	Übersicht über die verwendeten Volumina an Goldkeimlösung und der laut Literatur erwarteten Plasmonenresonanz	58
8.1	Übersicht über die verwendete Goldstoffmenge und die berechnete Größe der Goldnanopartikel	71
8.2	Übersicht über die Daten zur Größe und Plasmonenabsorptionsbande der Goldnanopartikel die mittels unterschiedlicher Methoden gewonnen wurden. ^[41,108]	77
8.3	Übersicht über die Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Goldnanopartikel	80
8.4	Übersicht über die normierte Geschwindigkeitskonstante	80
8.5	Übersicht über die CTAB-Konzentrationen der Seeds und der Sets A bis D	84
9.1	Übersicht über die verwendete Goldstoffmenge und die daraus berechnete Länge der Goldnanostäbchen	87
9.2	Verhältnis der Goldnanostäbchen zu sphärischen Goldnanopartikeln .	88
9.3	Lage der Plasmonenbanden der unterschiedlichen Goldnanostäbchen .	89
9.4	Auswertung der TEM-Daten für die Goldnanostäbchen	90
11.1	Übersicht über die Partikelgröße und deren experimentellen sowie den in der Literatur angegebenen UV-Vis-Banden	111
11.2	Übersicht über die Geschwindigkeitskonstanten bei der Umsetzung mit kleinen Goldnanopartikeln	112

11.3 Übersicht über die Konzentration von Natriumcitrat nach dessen Zugabe zu den Sets a bis e	115
11.4 Übersicht über die Langzeitstabilität der Nanopartikellösungen nach der Zugabe von Natriumcitrat	115
11.5 Übersicht über die Langzeitstabilität der Nanopartikellösungen nach der Zugabe von CTAB	119
11.6 Übersicht über die Geschwindigkeitskonstanten für die Nanopartikelkatalysierte Reduktion von 4-Nitrophenol nach der Zugabe unterschiedlicher Detergenzien bzw. Stabilisatoren	126
12.1 Übersicht über die berechnete Partikelgröße in Abhängigkeit von den verwendeten Gold- und Palladiumprecursormengen sowie deren Systematische Bezeichnung	129
12.2 Übersicht über die mittels ASAXS bestimmten Legierungspartikelgrößen in Abhängigkeit von ihrem Gold- und Palladiumgehalt	133

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 04.03.2013

Robert Lars Fenger